

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. SLEN, L. W. GILBERT, J. C. FÖGGENDORFF, H. UND E. WIEDENHANS.

VIERTE FOLGE.

BAND 5. HEFT 8.

DES GANZEN REIMS \$10, BANDS 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEBER VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1901.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 38 M.

(Ausgegeben am 20. Juni 1901.)

Inhalt.

1. E. Aschkinass und Cl. Schaefer. Ueber den Durchgang elektrischer Ströme durch Resonatorsysteme	489
2. W. Wien. Ueber die Möglichkeit einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik	501
3. O. Wiedeburg. Zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik	514
4. J. Traube. Ueber Atom- und Molecularräume	543
5. Fritz Harma. Ueber die Verwendung des Calorimeters zu Messungen mit schnellen elektrischen Schwingungen	586
6. L. Hauser. Ueber den Einfluss des Druckes auf die Viscosität des Wassers	597
7. Hans Lehmann. Photographie der ultraroten Spectren der Alkalimetalle	633
8. Ludwig Matthiessen. Beiträge zur Theorie der geschweiften Strahlenbüschel und ihrer Wellenflächen	659
9. W. Heuse. Glimmentladung in Gasgemischen	670
10. W. Heuse. Glimmentladung im Helium	673
11. L. Zehnder. Ueber Gitterbeobachtungen	682
12. J. Zenneck. Die physikalische Interpretation von Ausdrücken aus der Theorie unendlich kleiner Schwingungen	707
13. H. Ebert. Ueber Elektricitätszerstreuung in grösseren Höhen	713
14. C. Runge und F. Paschen. Beiträge zur Kenntnis der Linienspectra	726

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens der Band-, Seiten- und Jahressahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffend, den Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Andereweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Seite
489
501
511
548
569
597
638
658
670
678
688
707
718
728

runde,

nd in
nt an

den
lann-
des
renat

ripter
ritten
mens

Arbeit
die
estem
effen
o.

hand-
abute-
dium

et
d
e
e
il
g
v
p
u
b

w
N
s
E
E
g
d
I

d

E

I

I

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 5.

1. Ueber den Durchgang elektrischer Wellen durch Resonatorensysteme; von E. Aschkinass und Cl. Schaefer.

Löst man eine Substanz, welche das Licht innerhalb eines eng begrenzten Spectralgebietes stark absorbiert, in verschiedenen farblosen Flüssigkeiten, so variirt die Lage ihres Absorptionsstreifens in vielen Fällen nach einer bestimmten Gesetzmässigkeit, die in der sogenannten Kundt'schen Regel ihren Ausdruck findet. Dieselbe sagt aus, dass das Absorptionsgebiet um so weiter nach dem roten Ende des Spectrums verschoben wird, je grösser das Brechungs- und das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist.¹⁾ Als „Brechungs- und Dispersionsvermögen“ bezeichnet Kundt die Constanten a bez. b in der Dispersionsformel

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2},$$

worin n den Brechungsexponenten, λ die Wellenlänge bedeutet. Nicht selten steht die Kundt'sche Regel freilich im Widerspruch mit den Thatsachen²⁾; immerhin lehren insbesondere Kundt's eigene Beobachtungen, dass für eine beträchtliche Reihe von Substanzen die genannte Beziehung im grossen und ganzen Gültigkeit besitzt. Nach Stenger³⁾ dürfte sie in allen denjenigen Fällen zutreffen, in welchen bei dem Process der Lösung keine Aenderung der „physikalischen Molekel“ eintritt.⁴⁾

Die Frage, ob die Grösse der Brechung oder diejenige der Dispersion (oder beide?) für die Verschiebung der Streifen

1) A. Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd., p. 615. 1874; Wied. Ann. 4. p. 84. 1878.

2) Vgl. z. B. H. W. Vogel, Berliner Monatsber. Jahrg. 1878. p. 409.

3) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 577. 1888.

4) Selbstverständlich muss bei der Würdigung der Kundt'scher Regel von den Fällen gänzlich abgesehen werden, in welchen mit dem Lösungsvorgang chemische Umsetzungen verknüpft sind.

maassgebend sei, musste Kundt noch unbeantwortet lassen, da von den untersuchten Lösungsmitteln dasjenige mit merklich höherem Brechungsvermögen auch gleichzeitig die stärkere Dispersion besass. Es liesse sich über diesen Punkt vielleicht einige Klarheit gewinnen durch Untersuchungen in solchen (ultraroten) Spectralgebieten, in denen die zu benutzenden Substanzen keine nennenswerte Dispersion aufweisen. Bekanntlich ist auch im Gebiete der Hertz'schen Schwingungen für die allermeisten Substanzen eine Veränderlichkeit des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge nicht mehr zu constatiren. Hier würde also die Kundt'sche Regel, falls sie noch zuträfe, eine Verschiebung lediglich nach Maassgabe des Brechungsexponenten des Lösungsmittels bedingen. Im Bereiche dieser langsamen elektromagnetischen Schwingungen weisen allerdings die Körper keine Absorptionen auf, die sich nur über ein mässiges Intervall von Wellenlängen erstrecken, sodass Absorptionsstreifen gewöhnlicher Substanzen dort überhaupt nicht vorhanden sind. Man kann jedoch künstliche Medien herstellen, die bezüglich ihrer Durchlässigkeit (und Reflexion) für elektrische Wellen solche selectiven Eigenschaften besitzen.

Nach den Beobachtungen von Hrn. A. Garbasso¹⁾ lässt nämlich ein System von Resonatoren die von einem Hertz'schen Erreger ausgesandte Strahlung in um so geringerem Maasse hindurch, je besser ihre Eigenperiode mit derjenigen der ankommenden Wellen (oder richtiger mit der Schwingungsdauer des zur Beobachtung dienenden Empfängers) übereinstimmt. Befestigt man also z. B. auf einer Glasplatte eine Anzahl gleichartiger, parallel angeordneter Metallstreifen, so verhält sich ein solches Gebilde gegen elektrische Schwingungen gerade wie ein Körper mit Oberflächenfarben gegen sichtbares Licht. Wie von Garbasso und dem einen von uns gezeigt worden ist²⁾, kann man an derartigen Resonatorensystemen, wenn man sie in drei Dimensionen aufbaut, sogar eine prismatische Brechung und Dispersion der Strahlen elektrischer Kraft nachweisen.

Die Schwingungsdauer eines elektrischen Resonators ist nun bekanntlich proportional der Wurzel aus der Dielectricitäts-

1) A. Garbasso, Atti Acc. di Torino 28. 1893.

2) A. Garbasso u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 53. p. 594. 1894.

constanten K des umgebenden Mediums. Nennen wir demnach T die Periode desselben in Luft, T' diejenige, die er innerhalb eines anderen Dielektricum besitzt, und $n = \sqrt{K}$ den elektrischen Brechungsexponent dieses letzteren, so ist

$$\frac{T'}{T} = n.$$

Bringen wir also ein System von untereinander gleichartigen Resonatoren in Media verschiedener Dielektricitätsconstanten, so verschiebt sich hierbei die spectrale Lage seines Absorptions-(richtiger: Reflexions-)Maximums, und zwar ist die Periode der am schwächsten hindurchgelassenen Schwingungen proportional den elektrischen Brechungsexponenten, also proportional den Wurzeln aus den Dielektricitätsconstanten der betreffenden Medien.¹⁾ Dieses Verhalten zeigt mithin eine gewisse Analogie zu den optischen Erscheinungen, auf welche sich die Kundt'sche Regel bezieht, und es ist wohl möglich, dass diese Betrachtungen auch thatsächlich eine theoretische Begründung derselben auf dem Boden der elektromagnetischen Lichttheorie darstellen.²⁾ Der Umstand, dass jene Gesetzmässigkeit auf optischem Gebiete überhaupt der vollen Exactheit entbehrt und auch da, wo sie angenähert zutrifft, den quantitativen Zusammenhang, den die elektromagnetische Theorie verlangt, kaum erkennen lässt, mag darin seine Ursache haben, dass vielleicht niemals bei dem Process der Lösung eines Körpers eine völlige Unveränderlichkeit der „physikalischen Molekel“ — im Sinne Stenger's (l. c.) — vorhanden ist.

Im Folgenden sollen nun einige Versuche beschrieben werden, welche erkennen lassen, wie das Absorptionsmaximum von Resonatorensystemen innerhalb verschiedener Dielektrica in Uebereinstimmung mit den obigen Darlegungen eine Verschiebung erleidet.

Es bieten sich zweierlei Wege dar, um die genannte Er-

1) Man beachte jedoch, dass nur die Schwingungsdauer, für welche Resonanz eintritt, durch das umgebende Medium eine Veränderung erfährt; die Wellenlänge der Oscillationen, auf welche der Resonator am besten anspricht, ist in allen Medien die gleiche. Denn es variirt zwar die Periode proportional mit \sqrt{K} , gleichzeitig ändert sich aber auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional mit \sqrt{K} .

2) Aehnliche Ueberlegungen zur Kundt'schen Regel hat auch O. Knoblauch angestellt. Wied. Ann. 54. p. 193. 1895.

scheinung experimentell zu verificiren: man kann ein einziges Resonatoren-system verwenden und eine grössere Anzahl von Empfängern verschiedener Schwingungsdauer, um zu ermitteln, für welchen der letzteren die Durchlässigkeit einen Minimalwert besitzt. Oder man operirt durchweg mit dem nämlichen Empfänger, benutzt dagegen mehrere Resonatoren-gitter verschiedener Periode; für jedes derselben wird die Durchlässigkeit bestimmt, zuerst in Luft, sodann in dem betreffenden Dielektricum; eines der Systeme wird dann jedesmal die geringste Durchlässigkeit aufweisen; dieses Durchlässigkeits-minimum wird aber in Luft bei einer anderen Resonatorgrosse auftreten, als in dem zweiten Medium. Wir wählten zur Ausführung der Versuche die letztere Methode, da die Herstellung der Resonatoren-gitter einen geringeren Aufwand an Mühe erfordert als diejenige der Strahlungsempfänger.

Unser Wellenindicator bestand aus einem Thermoelement Klemenčič'scher Construction. Die seiner Eigenperiode entsprechende Wellenlänge wurde nach der Boltzmann'schen Interferenzmethode zu 9,0 cm bestimmt. Dieser Wellenlänge musste demnach auch angenähert die Schwingungsdauer eines unserer Gitter von mittlerer Resonatorgrosse entsprechen. In den früheren, oben citirten Untersuchungen bestanden diese Resonatoren-systeme aus Stanniolstreifen, die auf Glasplatten oder Tafeln von anderem dielektrischen Material aufgeklebt waren. Da wir in vorliegender Arbeit gerade den Einfluss des umgebenden Mediums studiren wollten, so erschien es in Anbetracht der geringen Grösse der Wellenlänge unseres Empfängers geboten; die Resonatoren frei von jeder massiven Unterlage anzuordnen. Wir verfahren zu diesem Zwecke folgendermaassen: als Träger eines jeden Gitters diente ein quadratischer Holzrahmen *H* (vgl. Fig. 1), dessen innere Kanten 26 cm lang waren. Die einzelnen Resonatoren *R* bestanden aus Schablonenblech und hatten rechteckige Gestalt. Ihre Länge war zehnmal so gross als ihre Breite, sodass sie als „geradlinig“ anzusehen sind. Nahe seinen beiden Enden wurde ein jeder mit einem feinen Stichel durchlocht¹⁾, um mit Hilfe

1) Es wurde eine Tafel Schablonenblech, deren Breite mit der Länge der betreffenden Resonatoren übereinstimmte, mit einem gleich grossen

einer Nähnadel einen Seidenfaden hindurchziehen zu können. Aus Fig. 1 ist zu ersehen, in welcher Weise die Resonatoren auf die Fäden aufgereiht wurden, sodass ihre eigene Ebene stets mit derjenigen des Rahmens zusammenfiel. Der letztere war gleichfalls mit Löchern versehen zur Befestigung der Fäden.

Es entstand die Frage, wie gross die Zahl der Resonatoren und ihre gegenseitigen Distanzen bei jedem einzelnen Gitter zu wählen wären. Wenn ihre Dichtigkeit ein gewisses Maass

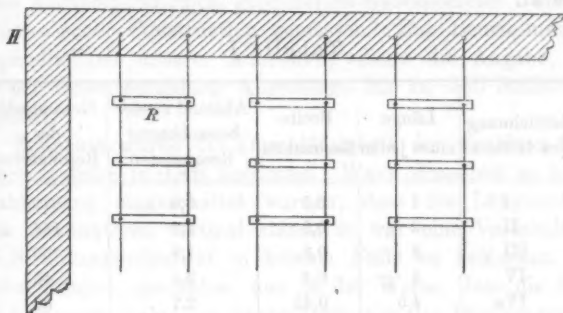


Fig. 1.

überschreitet, erhält man nämlich kein deutliches Absorptionsmaximum für eine bestimmte Resonatorlänge, sondern man beobachtet allgemein eine sehr geringe Durchlässigkeit, sobald man die Länge des Resonanzoptimums überschritten hat. Das zweckmässigste und wohl auch theoretisch am meisten zu rechtfertigende Verfahren schien uns darin zu bestehen, *sämtliche* geometrischen Bestimmungstücke bei den einzelnen Gittern in gleichem Maasse zu variiren. Nur bei dem ersten System wurde in einer Beziehung von dieser Regel abgewichen: Die Breite der betreffenden Resonatoren betrug nämlich 2 mm statt 1 mm, da die manuelle Herstellung dieses Gitters anderenfalls zu unbequem geworden wäre; auch bei dieser Abmessung war ihre Gestalt immerhin mit genügender Annäherung als linear

Blatt Koordinatenpapier bedeckt, sodass das Durchstossen der Löcher und hierauf das Zerschneiden in schmale Streifen ohne Mühe mit grosser Gleichmässigkeit vorgenommen werden konnte.

zu betrachten, da ihre Länge noch fünfmal so gross war als ihre Breite.

Als Ausgangsschema diene im übrigen das weiterhin mit II bezeichnete System. Die einzelnen Resonatoren desselben waren 2 cm lang, 2 mm breit; der Abstand je zweier benachbarten Blechstreifen, sowohl in horizontaler wie in verticaler Richtung, betrug 12 mm. In folgender Tab. I sind die näheren Angaben für alle elf benutzten Resonatorensysteme zusammengestellt; sämtliche Maasse sind in Centimetern ausgedrückt.

Tabelle I.

Bezeichnung des Gitters	Länge eines jeden Resonators	Breite	Abstand zweier benachbarter Resonatoren	Gesamtzahl der Resonatoren
I	1	0,2	0,6	512
II	2	0,2	1,2	144
III	3	0,3	1,8	60
IV	4	0,4	2,4	40
IVa	4,5	0,45	2,7	32
V	5	0,5	3,0	28
VI	6	0,6	3,6	21
VII	7	0,7	4,2	10
VIII	8	0,8	4,8	8
IX	9	0,9	5,4	8
X	10	1,0	6,0	8

Als Wellenerreger dienten zwei horizontal liegende Messingcylinder von je 12 mm Länge und 4 mm Dicke, zwischen denen die Funken in Xylol übersprangen.¹⁾ Zur Betreibung des Oscillators kam ein Inductorium mit Deprezunterbrecher zur Verwendung. Die ausgesandten Strahlen wurden durch eine grosse, mit Petroleum gefüllte Flasche, welche als Linse wirkte, parallel gemacht und in 60 cm Entfernung von der letzteren durch einen sphärischen Hohlspiegel von 40 cm Oeffnungsweite auf das Thermoelement concentrirt. Unmittelbar vor der Linse

1) Bezüglich der Construction des benutzten Erregers vgl. H. Rubens, Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. X. p. 239. 1897.

war permanent ein Gitter aus vertical gezogenen Drähten aufgestellt, sodass die zur Beobachtung gelangende Strahlung bei der Prüfung mit einem zweiten, gekreuzten Drahtgitter sich stets als vollständig geradlinig polarisirt erwies: Die Schwingungsrichtung des elektrischen Vectors war gemäss der eben beschriebenen Anordnung horizontal. Bevor die Strahlen zum Secundärspiegel gelangten, hatten sie noch ein metallisches Diaphragma zu passiren, das einen quadratischen Ausschnitt von 20 cm Seite enthielt. Die Thermostrome wurden mit einem hochempfindlichen, gepanzerten Galvanometer Du Bois-Rubens'scher Construction gemessen. Zur Beurteilung der Empfindlichkeit unserer Anordnung diene die Angabe, dass wir bei freier Strahlung Ausschläge bis zu 600 Scalenteilen erhielten.

Zunächst wurde die Durchlässigkeit der einzelnen Resonatorensysteme in Luft bestimmt. Wenn dieselben so in den Strahlengang eingeschaltet wurden, dass die Längsrichtung ihrer Resonatoren vertical stand, so war eine Verminderung der Strahlungsintensität in keinem Falle zu bemerken. Die Beobachtungen geschahen nun in der Weise, dass die Gitter mit horizontal liegenden Resonatoren vor das Diaphragma gesetzt wurden; es wurden immer alternirend je zwei Ausschläge abgelesen, zunächst für die freie Strahlung, dann noch Einschaltung eines Resonatorensystems, dann wieder für die freie Strahlung etc. Es ergab sich auf diese Weise die procentische Durchlässigkeit eines jeden Gitters für die vom Thermoelement angezeigten Schwingungen von 9 cm Wellenlänge. Alle weiterhin angegebenen Werte sind durch Subtraction dieser Durchlässigkeitszahlen von 100 entstanden, bezeichnen also die procentischen Intensitätsverluste, die bei Einschaltung der Gitter erfolgen. Durch die Curve 1 der Fig. 2 werden unsere Beobachtungsergebnisse — als Mittelwerte von drei vollständigen Messungsreihen — graphisch dargestellt. Als Abscissen sind die Längen der Resonatoren, aus denen die einzelnen Gitter bestehen, in Centimetern aufgetragen (1—10 cm entsprechend der Gitterbenennung I—X), als Ordinaten die zugehörigen Intensitätsverluste in Procenten der auftreffenden Strahlung.

Es folgten nun die weiteren Messungen, bei denen die Resonatorensysteme in andere dielektrische Medien eingebettet

wurden. Aus naheliegenden Gründen wählten wir als solche flüssige Körper von nicht zu kleiner Dielektricitätsconstante und geringem Absorptionsvermögen. Ein weiterer Gesichtspunkt für die Auswahl der Substanzen ergab sich aus dem Wunsche, Flüssigkeiten zu verwenden, die an freier Luft sehr schnell verdunsten, damit die Gitter nach wenigen Minuten wieder trocken wären. Wir benutzten daher Benzol ($K = 2,3$)¹⁾, Aethyläther ($K = 4,3$)¹⁾ und Aceton ($K = 21$)²⁾.

Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente ein parallelepipedischer Trog aus starkem Messingblech. Seine Vorderwand und Rückwand, deren gegenseitiger Abstand 7 cm betrug, bildeten Quadrate von je 33 cm Seite und enthielten Ausschnitte von 25×25 cm Grösse. Diese letzteren waren durch Ebonitplatten geschlossen, die mittels einer grossen Anzahl Schrauben auf der Messingwand befestigt waren; ihre Ränder wurden dann noch zur völligen Dichtung mit Kitt bestrichen. Der Trog wurde vor das Diaphragma gesetzt; war er leer, so hatten die Strahlen nur die Ebonitplatten zu durchsetzen, erfuhren daher keine bemerkbare Schwächung. Wurde er gefüllt, so zeigten sich, insbesondere wegen der Reflexionen, Intensitätsverluste, die jedoch für unsere Messungen nicht in Betracht kommen. Denn bei der Ausführung der Beobachtungen befand sich das Gefäss, mit einer der genannten Flüssigkeiten gefüllt, permanent im Strahlengang; es wurde in analoger Weise wie zuvor alternirend die Intensität der Strahlung gemessen zunächst unter Fortlassung der Resonatorensysteme, sodann nach Einschaltung derselben, und zwar wurden jetzt die Gitter stets in die Mitte des Troges hineingesetzt, sodass sie vorn und hinten von einer gleich dicken Flüssigkeitsschicht umgeben waren. Die Aenderungen, die die Durchlässigkeitswerte gegenüber den Ergebnissen unserer ersten Versuchsreihe (Curve 1) erfuhren, ist ausschliesslich dem Einfluss der dielektrischen Flüssigkeit zuzuschreiben. Denn wenn bei dem zuletzt beschriebenen Beobachtungsverfahren der Kasten keine Flüssigkeit enthielt, so ergaben sich Intensitätsverluste, die mit denen der Curve 1

1) Im Mittel nach W. Nernst (Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 622. 1894) u. P. Drude (Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 267. 1897).

2) P. Drude, l. c.

völlig identisch waren; bei diesem Controllversuche wurde also die Strahlung, die durch den leeren Kasten ging, verglichen mit der Intensität, welche zum Empfänger gelangte, nachdem jedesmal eins der Gitter in diesen hineingesetzt worden war.

Die Curve 2 der Fig. 2 stellt die Resultate unserer Beobachtungen (wiederum als procentische Intensitätsverluste) für Benzol dar, Curve 3 diejenigen für Aether, Curve 4 für Aceton. Man erkennt deutlich, wie sich das Maximum der „Absorption“

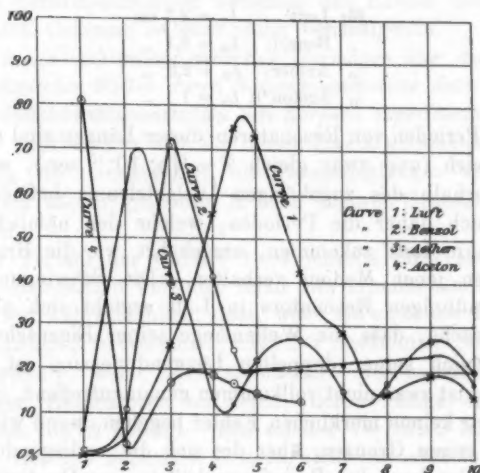


Fig. 2.

mit wachsender Dielektricitätsconstante des umgebenden Mediums nach kleineren Resonatorlängen hin verschiebt. In qualitativer Hinsicht gleicht diese Verschiebung durchaus der Lagenänderung, welche nach der Kundt'schen Regel der optische Absorptionsstreifen eines Farbstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln erleidet. Denn, wie man sieht, befindet sich ein von Luft umgebener Resonator von 4,7 cm Länge in vollkommener Consonanz mit unserem Thermoelement, besitzt also eine Schwingungsdauer $T = 9,0 \times \frac{1}{3} \cdot 10^{-10} = 3 \times 10^{-10}$ sec. Derselbe Resonator hat dagegen in Benzol, Aether und Aceton eine grössere Periode T , und zwar erreicht die letztere um

so höhere Werte — es rückt nämlich der zugehörige Intensitätsverlust um so weiter vom Maximum der einzelnen Curven weg — je grösser der Brechungsexponent des Dielektricums ist.

In quantitativer Beziehung sind unsere Beobachtungen in guter Uebereinstimmung mit dem theoretisch vorausgesagten Resultate. Die Absorptionsmaxima liegen nämlich, wie die graphische Interpolation ergibt, auf den einzelnen Curven bei folgenden Resonatorlängen L :

für Luft:	$L_1 = 4,7$ cm
„ Benzol:	$L_2 = 3,1$ „
„ Aether:	$L_3 = 2,3$ „
„ Aceton ¹⁾ :	$L_4 = 1$ „

Die Perioden von Resonatoren dieser Längen sind also einander gleich (und zwar gleich $T = 3 \times 10^{-10}$ sec.), wenn sie sich innerhalb des zugehörigen Dielektricums befinden. Es müssen sich daher die Perioden, welche den nämlichen Resonatoren in Luft zukommen, umgekehrt wie die Brechungsexponenten jener Medien verhalten. Die Schwingungsdauer eines geradlinigen Resonators in Luft ergibt sich aber aus der Thatsache, dass die Wellenlänge seiner Eigenschwingung nahezu gleich seiner doppelten Längendimension ist. Diese Beziehung ist zwar nicht vollkommen genau zutreffend, indessen werden wir keinen merklichen Fehler begehen, wenn wir innerhalb der engen Grenzen, über die sich die vorliegenden Messungen erstrecken, das Periodenverhältnis dem Quotienten aus den Resonatorlängen gleich setzen. Wenn wir also L_1 durch die übrigen Werte von L der Reihe nach dividiren, so müssen diese Quotienten gleich den Wurzeln aus den Dielektricitätsconstanten der betreffenden Medien sein. Die folgende Tabelle II giebt in der zweiten Columnne die Werte dieser Verhältniszahlen an, in Columnne 3 die zugehörigen Brechungsexponenten.

1) Obwohl unsere Messungen für die Acetoncurve schon sämtlich jenseits des Maximums liegen, so dürfte doch die Richtigkeit der Angabe $L_4 = 1$ hinreichend sichergestellt sein in Anbetracht sowohl des hohen Intensitätsverlustes (81 Proc.), der für die 1 cm langen Resonatoren im Aceton gefunden wurde, als auch der durch die bedeutende Grösse des Brechungsexponenten bedingten Steilheit des Curvenabfalles.

Tabelle II.

Substanz	$\frac{L_1}{L}$	$\sqrt{K} = n_{el.}$
Benzol	1,52	1,52
Aether	2,04	2,07
Aceton	4,7	4,6

Die Uebereinstimmung zwischen den Zahlen der zweiten und dritten Columnne ist eine völlig befriedigende.

Es lassen sich mithin derartige Messungen über den Durchgang elektrischer Wellen durch Resonatorensysteme dazu benutzen, um die Dielektricitätsconstanten von Körpern experimentell zu bestimmen. Nur wird es sich für diesen Zweck empfehlen, behufs Erhöhung der Genauigkeit die Resonatorlängen von einem Gitter zum nächst grösseren in noch engeren Grenzen variiren zu lassen.

Der Verlauf der Curven 1—4 jenseits ihrer Maxima ist für die vorliegenden Versuche nicht von erheblichem Interesse. Es ist zwar wahrscheinlich, dass, wenn ein einzelner Resonator von der Länge L in Consonanz mit einer bestimmten Schwingung steht, weitere, wenn auch schwächere Resonanzmaxima bei denjenigen Resonatoren auftreten, deren Länge ein ganzes Vielfaches von L beträgt. Ein solches Verhalten tritt jedoch bei den von uns benutzten Gittern nicht ausnahmslos mit genügender Deutlichkeit in die Erscheinung.

Der Einfluss des umgebenden Mediums auf die Schwingungsdauer von Resonatoren lässt sich mit Hülfe unserer Gitter auch als Vorlesungsversuch bequem demonstrieren. Für diesen Zweck ist es zulässig, die Resonatorensysteme auf einer Unterlage zu befestigen. Es wurde demnach eine dünne Ebonitplatte mit einem Stanniolblatt beklebt und dieses so zerschnitten, dass nach Entfernung der überschüssigen Metallbelegung eine Anzahl Streifen von 20 mm Länge und 2 mm Breite übrig blieben. Vor dem Empfänger ist permanent ein mit Aether gefüllter Glaskasten aufgestellt. Schaltet man nun das Gitter mit horizontalliegenden Resonatoren zwischen Erreger und Glas-
trog in den Strahlengang, so gehen die Strahlen unseres Oscillators hindurch, ohne eine wesentliche Schwächung zu er-

leiden; sie werden dagegen zum grössten Teil zurückgehalten, sobald das Gitter in den Aether hineingesenkt wird. Ist der Kasten mit Aceton gefüllt, so nimmt der Versuch den gleichen Verlauf, wenn man die Resonatoren nur 1 cm lang macht. Für beide Substanzen ergibt sich andererseits die entgegengesetzte Erscheinung, falls die Länge der Stanniolstreifen 45 mm beträgt: gute Durchlässigkeit im flüssigen Dielektricum, fast völlige Absorption in Luft.

In dieser Form liefert also der Versuch das scheinbar paradoxe Phänomen, dass die Intensität der ankommenden Strahlung davon abhängt, in welcher Reihenfolge dieselbe die eingeschalteten Medien durchsetzt.

Charlottenburg, Physik. Inst. der Techn. Hochschule,
März 1901.

(Eingegangen 10. April 1901.)

2. Ueber die Möglichkeit einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik; von W. Wien.

(Aus den Berichten der Société hollandaise des sciences à Harlem. Jubelband für H. A. Lorentz, 11. December 1900.)

Hr. H. A. Lorentz¹⁾ hat vor kurzem die Gravitation auf elektrostatische Anziehungen zwischen den aus Ionen bestehenden Elementen eines Körpers zurückzuführen gesucht. Er macht zu diesem Zweck die Annahme, dass die Anziehung zwischen positiver und negativer Elektrizität die Abstossung zwischen gleichnamigen Elektrizitäten überwiegt. Ich bin dadurch angeregt worden, Betrachtungen über denselben Gegenstand zu veröffentlichen, die ich schon vor längerer Zeit angestellt habe, wobei ich indessen über den Lorentz'schen Standpunkt noch hinaus gehe.

Es ist zweifellos eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Physik, die beiden zunächst vollständig isolirten Gebiete der mechanischen und elektromagnetischen Erscheinungen miteinander zu verknüpfen und die für jedes geltenden Differentialgleichungen aus einer gemeinsamen Grundlage abzuleiten. Maxwell und Thomson und anschliessend Boltzmann und Hertz haben den zunächst sicherlich naturgemässen Weg eingeschlagen, die Mechanik als Grundlage zu wählen und aus ihr die Maxwell'schen Gleichungen abzuleiten. Zahlreiche Analogien, die zwischen elektrodynamischen und hydrodynamischen sowie elastischen Vorgängen bestehen, schienen immer wieder auf diesen Weg hinzuweisen. Die Hertz'sche Mechanik scheint mir ihrer ganzen Anlage nach dafür erdacht zu sein nicht nur die mechanischen, sondern auch die elektromagnetischen Erscheinungen zu umspannen. Dass eine mechanische Ableitung der Maxwell'schen Elektrodynamik möglich ist, hat Maxwell bekanntlich selbst gezeigt.

1) H. A. Lorentz, Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 31. März 1900.

Diese Untersuchungen haben zweifellos das grosse Verdienst, nachgewiesen zu haben, dass beiden Gebieten etwas Gemeinschaftliches zu Grunde liegen muss, und dass die gegenwärtige Trennung nicht in der Natur der Sache begründet ist. Andererseits aber scheint mir aus diesen Betrachtungen mit Sicherheit hervorzugehen, dass das System unserer bisherigen Mechanik zur Darstellung der elektromagnetischen Vorgänge ungeeignet ist.

Niemals wird man die complicirten mechanischen Modelle, die den für specielle technische Zwecke ersonnenen Maschinen nachgebildet sind, als ein endgültig befriedigendes Bild für die innere Zusammensetzung des Aethers anerkennen.

Ob die Hertz'sche Mechanik, deren Aufbau in der That für die Aufnahme sehr allgemeiner kinematischer Zusammenhänge besonders geeignet ist, zweckmässigeres leistet, muss dahingestellt bleiben. Vorläufig hat sie auch nicht die aller-einfachsten Vorgänge, die ausserhalb der Kinematik liegen, darzustellen vermocht.

Viel aussichtsvoller als Grundlage für weitere theoretische Arbeit scheint mir der umgekehrte Versuch zu sein, die elektromagnetischen Grundgleichungen als die allgemeineren anzusehen, aus denen die mechanischen zu folgern sind.

Die eigentliche Grundlage würde der Begriff der elektrischen und magnetischen Polarisation im freien Aether bilden, die durch die Maxwell'schen Differentialgleichungen miteinander zusammenhängen. Wie diese Gleichungen am besten aus den Thatfachen abgeleitet werden können, ist eine Frage, mit der wir uns hier nicht zu beschäftigen haben.

Nennen wir X, Y, Z die Componenten der elektrischen, L, M, N die der magnetischen Polarisation, A die reciproke Lichtgeschwindigkeit, x, y, z die rechtwinkligen Coordinaten, so haben wir:

$$(1) \quad \begin{cases} A \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial y}, & A \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}, \\ A \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z}, & A \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}, \\ A \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x}, & A \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}. \end{cases}$$

Als Integrationsconstanten ergeben sich hieraus das elektrische und magnetische Quantum, wenn wir die Gleichungen (1) beziehentlich nach x, y, z differentiiren und addiren. Es ist dann nämlich

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} \right) = 0,$$

also

$$(2) \quad \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = -4\pi\epsilon, \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = -4\pi m,$$

wo ϵ und m von der Zeit unabhängig, also zeitlich und veränderliche Quanten sind.

Multipliziert man die erste Reihe der Gleichungen (1) mit $X/4\pi, Y/4\pi, Z/4\pi$, die zweite mit $L/4\pi, M/4\pi, N/4\pi$, und addirt sie sämtlich, so erhält man nach partieller Integration über einen geschlossenen Raum, dessen Oberflächennormale n und Flächenelement dS sein möge, den Satz

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{8\pi} \frac{d}{dt} \iiint dxdydz (X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2) \\ & = \int dS [(YN - ZM) \cos(xn) + (ZL - XN) \cos(yn) \\ & \quad + (XM - YL) \cos(nz)]. \end{aligned} \right.$$

Verschwinden an der Oberfläche entweder X, Y, Z oder L, M, N , so haben wir

$$(4) \quad \frac{1}{8\pi} \iiint dxdydz (X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2) = \text{const.}$$

Den linksstehenden, über einen genügend grossen Raum summirt immer constant bleibenden Ausdruck, nennen wir die elektromagnetische Energie.

Wir machen nun die Annahme, dass die mechanischen Vorgänge auch elektromagnetischer Natur sind, sich also aus den betrachteten Grundlagen entwickeln lassen.

Wir nehmen hierfür zunächst an, dass das als Materie bezeichnete Substrat aus positiven und negativen elektrischen Quanten zusammengesetzt ist und zwar aus solchen Elementar-

quanten, die wir einfach als Convergenzpunkte elektrischer Kraftlinien anzusehen haben.

Wir müssen indessen einem solchen Elementarquantum eine gewisse Ausdehnung beilegen, weil sonst der hierdurch repräsentirte Energievorrat unendlich gross im Vergleich mit dem Quantum selbst wäre. Da die ganze Materie sich aus diesen Quanten aufbauen soll, so müssen diese so klein angenommen werden, dass die Atomgewichte ganze Vielfache derselben sind. Das positive Elementarquantum ist ferner als durch eine gewisse kleine Strecke vom negativen entfernt anzusehen.

Dass die Materie aus solchen Dipolen sich zusammensetzt, ist kaum eine besondere Annahme, sondern wohl von allen Physikern gegenwärtig zugegeben. Bisher nahm man nun ausserdem noch ponderable Substanz an, die wir mit diesen Quanten identificiren wollen.

Die Aussage, dass sowohl die Materie als die Elektrizität atomistisch aufgebaut ist, ist nach unserer hier vertretenen Anschauung gleichbedeutend.

Der Aether selbst ist nach dem Vorgange von Lorentz als ruhend anzusehen. Ortsveränderungen können nur bei den elektrischen Quanten vorkommen, von einer Bewegung des Aethers zu sprechen würde nach dem hier zu verfolgenden Grundsatz keinen Sinn haben.

Alle Kräfte sind auf die bekannten elektromagnetischen, im Sinne Maxwell's also auf Spannungen im Aether zurückzuführen, obwohl der der Elasticitätslehre entnommene Begriff hier kaum noch bedeutungsvoll ist.

Bei kleinen Geschwindigkeiten der bewegten Quanten sind es elektrostatische Kräfte, die zwischen den Quanten wirksam sind.

Ob eine Zurückführung der Molecularkräfte auf solche Kräfte möglich ist, muss zunächst dahingestellt bleiben. Klar ist nur, dass man durch verschiedene Gruppierungen von positiven und negativen Quanten in verschiedenen Entfernungen sehr complicirte Wirkungen erhalten kann. Durch diese Annahme würde man die Schwierigkeit verringern, welche der Michelson'sche Interferenzversuch der Theorie ruhenden Aethers bisher gemacht hat.

Hr. H. A. Lorentz¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Länge eines Körpers in der Richtung der Erdbewegung durch die Geschwindigkeit v dieser Bewegung im Verhältnis $\sqrt{1 - A^2 v^2}$ verkürzt wird, wenn die Molecularkräfte durch elektrostatische Kräfte ersetzt werden können.

Damit wäre das Michelson'sche Ergebnis erklärt, wenn man von der Molecularbewegung selbst Abstand nehmen kann. Wie weit dies zutrifft, muss durch gastheoretische Untersuchungen gezeigt werden.

Für die Erklärung der Gravitation müssen wir, wie Lorentz auseinander gesetzt hat, zwei verschiedene Arten elektrischer Polarisationen annehmen. Jede genügt für sich den Maxwell'schen Gleichungen. Ausserdem ist bei statischem Felde

$$X = - \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad Y = - \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad Z = - \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

und die Energie

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8\pi} \iiint dx dy dz \left(\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{8\pi} \int dS \frac{d\Phi}{dn} \Phi - \frac{1}{8\pi} \iiint dx dy dz \Phi \Delta \Phi. \end{aligned}$$

Verschwindet Φ oder $\partial \Phi / \partial n$ an der Oberfläche des Raumes, so ist die Energie

$$= - \frac{1}{8\pi} \iiint dx dy dz \Phi \Delta \Phi.$$

Nun ist nach (2)

$$\Delta \Phi = - 4\pi \epsilon, \quad \Phi = \iiint \frac{dx dy dz \epsilon}{r},$$

also ist das Integral

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \iiint \frac{dx dy dz \epsilon}{r} \iiint dx' dy' dz' \epsilon' \\ &= \iiint \iiint \frac{\epsilon \epsilon' dx dy dz dx' dy' dz'}{r}. \end{aligned}$$

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895.

Befinden sich in der Entfernung r zwei gleichnamige Quanten

$$e = \epsilon \, dx \, dy \, dz,$$

$$e' = \epsilon' \, dx' \, dy' \, dz',$$

so ist die Energie

$$(5) \quad \frac{ee'}{r} = - \int_{\infty}^r \frac{ee'}{r^2} \, dr;$$

diese Energie ist durch Arbeitsleistung hervorgebracht gegen eine zwischen den Quanten wirkende abstossende Kraft im Betrage von

$$(6) \quad - \frac{ee'}{r^2}.$$

Hierdurch ist die zwischen zwei Quanten wirkende Kraft definirt.

Dies Gesetz muss für jede der beiden Polarisationen gelten.

Treten positive und negative Quanten in Wechselwirkung, so ist die Lorentz'sche Annahme die, dass die dann auftretende anziehende Kraft in einem bestimmten Verhältnis grösser ist, als die abstossende zwischen gleichnamigen. Auf grössere Entfernungen wirken die Dipole so, als ob das positive und negative Quantum an derselben Stelle läge. Also erhält man durch die Gesamtwirkung der negativen und positiven Quanten auf einen zweiten Dipol einen Ueberschuss in der Anziehung.

Diese Erklärung der Gravitation hat die unmittelbare Consequenz, dass ihre Störungen sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und sie selbst eine Modification durch die Bewegung der sich anziehenden Körper erfahren muss. Lorentz hat untersucht, ob diese Modificationen der Gravitation die Anomalien in der Bewegung des Merkur erklären können, hat indessen ein negatives Resultat gefunden. Einzelne Astronomen haben für die Ausbreitung der Gravitation eine grössere Geschwindigkeit als die Lichtgeschwindigkeit annehmen zu müssen geglaubt. Von einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitation selbst, als einer statischen Kraft, kann man indessen nicht sprechen.

Dies wäre nur dann sinngemäss, wenn man die Gravitation stärken oder schwächen und dann die Ausbreitungsgeschwindigkeit der hierdurch hervorgerufenen Störungen beobachten könnte.

Da aber die Gravitation immer unveränderlich wirkt, so können nur die ausserordentlich kleinen Aenderungen in Frage kommen, welche durch die Bewegung hervorgerufen werden, die wie Lorentz gezeigt hat, von zweiter Ordnung sind.

Die Trägheit der Materie, welche neben der Gravitation die zweite unabhängige Definition der Masse giebt, lässt sich ohne weitere Hypothesen aus dem bereits vielfach benutzten Begriff der elektromagnetischen Trägheit folgern.

Das elektrische Elementarquantum denken wir uns als einen elektrisirten Punkt. Die von einem solchen bewegten Punkt ausgehenden Kräfte und Polarisationen sind von Heaviside¹⁾ abgeleitet.

Da sich immer gleich grosse positive und negative Quanten zusammen bewegen, so heben sich, in einer Entfernung die gross gegen ihren Abstand ist, die von ihnen ausgehenden Kräfte, abgesehen von der oben besprochenen Gravitation, und die Polarisationen auf. Doch nehmen wir im Folgenden die Ausdehnung der Quanten selbst so klein gegen ihren Abstand an, dass die Energie jedes einzelnen so gross ist, als ob das zweite nicht vorhanden wäre.

Nach einer Berechnung von Searle²⁾ gehen dieselben Polarisationen von einem Ellipsoid aus, das in der Richtung seiner Axe a mit der Geschwindigkeit v bewegt wird, dessen andere beiden Axen $a/\sqrt{1-A^2v^2}$ sind, und das dieselbe Ladung auf seiner Oberfläche trägt. Das Verhältniss der Axen hängt daher von der Geschwindigkeit ab.

Die Energie eines solchen Ellipsoides ist nach Searle

$$E = \frac{e^2}{2a} (1 + \frac{1}{3} A^2 v^2).$$

Das Ellipsoid mit denselben Axen hat im Zustand der Ruhe die Energie

$$\mathcal{E} = \frac{e^2 \sqrt{1-A^2v^2}}{2a} \arcsin Av.$$

1) O. Heaviside, Electrical papers 2.

2) G. F. C. Searle, Phil. Mag. 44. p. 340, 1897.

Nun darf naturgemäss \mathfrak{E} , die Energie des ruhenden Ellipsoides, die Geschwindigkeit v nicht enthalten.

Es ist also, da e unveränderlich ist, a variabel

$$2a = \frac{e^2 \arcsin A v \sqrt{1 - A^2 v^2}}{A v \mathfrak{E}},$$

$$E = \mathfrak{E} \frac{A v (1 + \frac{1}{2} A^2 v^2)}{\sqrt{1 - A^2 v^2} \arcsin A v},$$

oder durch die Reihenentwicklung

$$(7) \quad E = \mathfrak{E} (1 + \frac{2}{3} A^2 v^2 + \frac{1}{6} A^4 v^4 \dots).$$

Die durch die Bewegung hervorgebrachte Energievermehrung ist also in erster Näherung

$$\frac{2}{3} \mathfrak{E} A^2 v^2 = \frac{m}{2} v^2,$$

also die träge Masse $m = \frac{2}{3} \mathfrak{E} A^2$.

Hiernach wäre die durch Trägheit definierte Masse nur bei kleinen Geschwindigkeiten constant und würde mit grösser werdender Geschwindigkeit zunehmen. Da die Trägheit der Anzahl der Quanten, aus denen sich ein Körper zusammensetzt, proportional ist, ebenso die von diesem Körper ausgehende Gravitation, so folgt, dass die durch die Trägheit definierte Masse der durch die Gravitation bestimmten proportional sein muss. Lassen wir einen Körper, dessen Masse $m = \frac{2}{3} \mathfrak{E} A^2$ ist, bis in die Entfernung r von einem Körper von der Masse M anziehen, so ist der elektromagnetische Energievorrat der Gravitation um den Betrag $\epsilon \frac{2}{3} \mathfrak{E} A^2 M/r$ vermindert, wo ϵ die Gravitationsconstante bezeichnet.

Diese Energie ist zur Herstellung der Geschwindigkeit v in Bewegungsenergie verwandelt. Wir haben also

$$\frac{2}{3} \mathfrak{E} A^2 v^2 (1 + \frac{2}{15} A^2 v^2 \dots) = \epsilon \frac{\frac{2}{3} \mathfrak{E} A^2 M}{r},$$

oder, da $v = dr/dt$ ist

$$(8) \quad \frac{1}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{\epsilon M}{r} \left(1 - \frac{2}{15} A^2 \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right).$$

Hierfür lässt sich schreiben

$$(9) \quad \frac{1}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \left(1 + \frac{2}{15} A^2 \frac{\epsilon M}{r} \right) = \frac{\epsilon M}{r}.$$

Würden sich die Massen M und m nach dem Weber'schen Gesetz anziehen, so hätte man

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{s m M}{r^3} \left\{ 1 - \frac{A^2}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + r A^2 \frac{d^2 r}{dt^2} \right\}.$$

Multipliciren wir mit dr/dt und integriren, so haben wir

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \frac{s M}{r} \left[1 - \frac{A^2}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right],$$

wobei die Integrationsconstante so bestimmt ist, dass der Körper in unendlicher Entfernung in Ruhe ist.

Schreiben wir diese Gleichung

$$(10) \quad \frac{1}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \left(1 + A^2 \frac{s M}{r} \right) = \frac{s M}{r},$$

so stimmt dieselbe bis auf den Factor $\frac{1}{2}$ statt 1 mit der Gleichung (9) überein. Durch die Berücksichtigung der zweiten Näherung für die Trägheit erhalten wir also annähernd dieselbe Wirkung zwischen den beiden Massen, als wenn die Massen selbst unveränderlich wären, dafür aber anstatt des Newton'schen das Weber'sche Gesetz gelten würde.

Bekanntlich ist das Weber'sche Gesetz mit gewissem Erfolge auf die Theorie der Merkurbewegung angewandt worden.

Eine genaue Prüfung dieser Untersuchungen und Erweiterung durch Anwendung auf andere schnell laufende Himmelskörper mit stark excentrischer Bahn würde uns zu einer Vergleichung unserer Ergebnisse mit der Erfahrung führen. Doch ist hierbei zu berücksichtigen, dass neue Glieder gleicher Ordnung durch die Bewegung in gekrümmter Bahn hinzukommen. Die Rechnung wäre daher noch für einen in elliptischer Bahn sich bewegenden Körper zu ergänzen.

So grosse Geschwindigkeiten, wie sie nötig sind, damit das Quadrat der Geschwindigkeit, mit dem der reciproken Lichtgeschwindigkeit multiplicirt, nicht zu klein wird, haben wir nur bei den Kathodenstrahlen.

Die schnellsten, bisher erzeugten Strahlen haben $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit. Hier wäre die scheinbare Zunahme der Masse etwa 7 Proc.; die geringste Geschwindigkeit ist $\frac{1}{30}$ Lichtgeschwindigkeit¹⁾, die entsprechende Zunahme der Masse be-

1) Vgl. P. Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 108. p. 1649. 1899.

trüge hier nur 0,07 Proc. Eine Vergrösserung der Masse im Vergleich zur elektrischen Ladung bei Kathodenstrahlen grosser Geschwindigkeit ist in der That in den Lenard'schen Beobachtungen enthalten.¹⁾ Doch sind die von Lenard gefundenen Unterschiede viel zu gross, um ihre Erklärung nur in der elektromagnetischen Trägheit zu finden.

Indessen sind diese quantitativen Messungen noch nicht als endgültig anzusehen.

Beschränken wir uns auf kleine Geschwindigkeiten, so haben wir für die Bewegungsenergie denselben Ausdruck, den die Mechanik für die lebendige Kraft aufstellt. Die Grösse der Beschleunigung lässt sich aber nicht ohne weiteres hieraus ableiten.

Die Beschleunigung setzt eine Veränderlichkeit der Geschwindigkeit voraus. Die Ausdrücke für die elektromagnetische Energie sind aber nur unter der Voraussetzung eines von der Zeit unabhängigen Wertes der Geschwindigkeit abgeleitet.

Für veränderliche Geschwindigkeit ist das Problem eines bewegten elektrischen Quantums strenge bisher nicht gelöst worden.

Doch können wir aus den Maxwell'schen Gleichungen ein Kriterium über die Grösse des Fehlers gewinnen, den wir machen, wenn wir die Ausdrücke für die Energie auch für veränderliche Geschwindigkeit benutzen.

Die elektrischen und magnetischen Polarisationen sind in unserem Falle, wenn die Bewegung in der Richtung x vor sich geht

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} (1 - A^2 v^2), \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial U}{\partial z},$$

$$M = -A v \frac{\partial U}{\partial x}, \quad N = A v \frac{\partial U}{\partial y}, \quad L = 0,$$

$$U = \frac{e^2}{\sqrt{r^2 - A^2 v^2 c^2}}, \quad \varrho^2 = x^2 + y^2.$$

Dabei ist das Coordinatensystem mit dem bewegten Punkt fest verbunden.

1) P. Lenard, Wied. Ann. 64. p. 287. 1898 und l. c.

Diese Ausdrücke genügen den Maxwell'schen Gleichungen, wenn

$$\frac{d}{dt} = -v \frac{\partial}{\partial x}$$

ist, und führen zu der Gleichung

$$(1 - A^2 v^2) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0.$$

Ist aber v von t abhängig, so haben wir

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} - v \frac{\partial}{\partial x}.$$

Soll unser Wert für x allgemein gelten, so muss also

$$\frac{\partial X}{\partial t} \text{ klein gegen } v \frac{\partial X}{\partial x} \text{ sein.}$$

Nun ist

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} U (1 - A^2 v^2),$$

also muss

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial U}{\partial x} (1 - A^2 v^2) \right] \text{ klein gegen } v \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (1 - A^2 v^2),$$

oder

$$A^2 x \frac{\partial v}{\partial t} \text{ klein gegen } 1 - A^2 v^2$$

sein.

Ebenso ergeben die Werte von Y, Z und M, N , dass

$$[2x^2 - (1 - A^2 v^2)\rho^2] A^2 \frac{\partial v}{\partial t} \text{ klein gegen } 3x(1 - A^2 v^2)$$

und

$$(1 - A^2 v^2) \left[(x^2 + (1 - A^2 v^2)\rho^2) \right] \frac{\partial v}{\partial t} \\ - [2x^2 - (1 - A^2 v^2)\rho^2] A^2 v^2 \frac{\partial v}{\partial t}$$

klein gegen $3x(1 - A^2 v^2)v^2$ sein muss.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Dimensionen des Raumes, in welchem die Energie wesentlich in Betracht kommt, genügend klein sind. Denn die zu vernachlässigenden Glieder enthalten alle die Lineardimensionen in einer höheren Potenz. Doch darf dv/dt nicht zu gross und die absolute Geschwindigkeit v nicht zu klein sein.

Wenn diese Vernachlässigung zulässig ist, so können wir für die Aenderung der Bewegungsenergie setzen

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} v^2 \right) = m v \frac{dv}{dt} = K \frac{dr}{dt} dt = m \frac{dr}{dt} \frac{dr}{dt}$$

wenn K die elektrische Kraft bezeichnet. Wir haben auf diese Weise das erste und zweite Newton'sche Bewegungsgesetz erhalten.

Denn wenn keine äussere Kraft einwirkt, so ist das Trägheitsgesetz einfach das Gesetz der Erhaltung der elektromagnetischen Energie und das zweite Newton'sche Gesetz sagt hier aus, dass die während dt von der Kraft geleistete Arbeit gleich der entsprechenden Aenderung der elektromagnetischen Energie ist.

Das dritte Newton'sche Gesetz, das die Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung behauptet, gilt für alle elektrostatischen Kräfte zwischen elektrischen Quanten. Die mechanischen Kräfte müssen von unserem Standpunkte aus mit solchen Kräften identificirt werden. Da wir die Annahme ruhenden Aethers machen, so gilt das Gesetz für die allgemeinen elektromagnetischen Kräfte nicht.

Der Satz vom Parallelogramm der Kräfte ist in unseren Grundlagen insofern enthalten, als er für elektrische Polarisationen und für die zwischen zwei elektrischen Quanten wirkenden Kräfte gilt.

Was schliesslich die festen Verbindungen anlangt, die zwischen mehreren elektrischen Massen existiren können, so würde es solche streng genommen von unserem Standpunkte aus nicht geben. Es können nur Kräfte auftreten, die sich gegenseitig im Gleichgewicht halten. Wenn z. B. ein Pendel schwingt, so wirkt die Schwerkraft so lange dehnend auf die Pendelschnur, bis die hervorgerufenen elastischen Kräfte gleich gross geworden sind. Solche Kräfte, welche keine Arbeit leisten, sind in der bekannten Lagrange'schen Form einzuführen.

Man kann die hier skizzierte Begründung der Mechanik als der Hertz'schen diametral entgegengesetzt bezeichnen. Die festen Verbindungen, welche bei Hertz zu den Voraussetzungen gehören, zeigen sich hier als Wirkung verwickelter Einzelkräfte. Ebenso ist das Gesetz der Trägheit eine verhältnismässig späte Consequenz aus den elektromagnetischen Voraussetzungen. Während die Hertz'sche Mechanik offenbar darauf abzielt, die elektromagnetischen Gleichungen als Folgerungen zu liefern, ist hier das Verhältniss gerade umgekehrt. In Bezug auf

logischen Aufbau kann sich natürlich eine elektromagnetisch begründete Mechanik mit der Hertz'schen nicht messen, schon weil das System der Maxwell'schen Differentialgleichungen überhaupt noch keine genau kritische Bearbeitung gefunden hat, aber sie hat, wie mir scheint, einen sehr erheblichen Vorzug, dass sie nämlich, wie gezeigt wurde, über die gewöhnliche Mechanik hinausgeht, die hiernach nur als erste Näherung zu bezeichnen ist. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben für oder gegen sie durch die Erfahrung zu entscheiden.

(Eingegangen 19. Mai 1901.)

3. Zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik; von O. Wiedeburg.

Die Frage nach der genauen Formulierung und dem wahren Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik hat von jeher zu Zweifeln und Meinungsverschiedenheiten mannigfach Anlass gegeben. Dass auf diesem Gebiete auch heute noch Unklarheiten und Unsicherheiten vorhanden sind, lehrt ein Ueberblick über die Literatur, wie ihn vor einiger Zeit Hr. von Wesendonck gegeben hat.¹⁾ Man wird sein daran anknüpfendes Bestreben, die vorhandenen Mängel zu beseitigen, gewiss als dankenswert begrüßen, auch wenn man mit dem eingeschlagenen Wege nicht einverstanden ist. Hr. von Wesendonck glaubt nämlich, das Ziel erreichen zu können durch engen Anschluss an die von Clausius durchgeführten oder nur angedeuteten Ueberlegungen und gelangt dabei in verschiedener Beziehung zu Schlüssen, denen ich meisteils widersprechen zu müssen glaube auf Grund einer Auffassung thermodynamischer Fragen, die ich in verschiedenen Aufsätzen näher dargelegt habe.²⁾

Da es wohl sicherlich wünschenswert erscheint, die in Rede stehenden wichtigen Fragen von verschiedenen Seiten aus zu beleuchten, sei es mir gestattet, die Hauptpunkte hier einer näheren Besprechung zu unterziehen.

Die Zweifel, um deren Erledigung es sich handelt, setzen eigentlich erst ein an den *Endpunkten* der von Clausius selbst entwickelten Gedankenreihe, nämlich da, wo es gilt, zu bestimmen, was denn der zweite Hauptsatz aussagt in Bezug auf *nicht umkehrbare* Vorgänge. Auch Hr. von Wesendonck betont mit Recht, dass Clausius für diesen Fall die genaue

1) K. von Wesendonck, Wied. Ann. **69**. p. 809. 1899; vgl. auch **67**. p. 444. 1899 und Ann. d. Phys. **2**. p. 746. 1900.

2) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **61**. p. 705. 1897; **62**. p. 652. 1897; **63**. p. 154. 1897; **64**. p. 519. 1898; **69**. p. 66. 1899; Zeitschr. f. phys. Chem. **29**. p. 27. 1899; Ann. d. Phys. **1**. p. 758. 1900.

Formulirung des Satzes in der von ihm aufgestellten Ungleichung erblicke:

$$\int \frac{\delta Q}{\vartheta} < 0,$$

wo δQ^1) ein vom betrachteten Körper aufgenommenes Wärmeelement, ϑ die bei dieser Aufnahme in Betracht kommende (absolute) Temperatur, und die Integration über einen Kreisprocess erstreckt ist.

Aber eben bei der näheren Behandlung dieser Ungleichung treten uns nun zwei Punkte entgegen, die Meinungsverschiedenheiten hervorrufen. Wir fragen:

1. Bedeutet in dieser Formel ϑ die Temperatur des Körpers selbst oder aber die der „Wärmequelle“, die ihm das betreffende Wärmeelement liefert?

2. Ist aus dieser Ungleichung notwendig eine *Vermehrung der Entropie* bei nicht umkehrbaren *adiabatischen* Vorgängen zu folgern?

Da wir diese zweite Frage mit Nein beantworten und also eine vielfach gebrauchte Formulirung des zweiten Hauptsatzes verwerfen, drängt sich die weitere Frage auf:

3. Wie steht es mit der Gültigkeit der vielen aus dem zweiten Hauptsatz gezogenen, von der Erfahrung bestätigten Folgerungen?

Und endlich, nach der negativen Seite unserer Ausführungen in Punkt 2. die positive in der Beantwortung der ferneren Frage:

4. Wie ist der zweite Hauptsatz im Falle nicht umkehrbarer Vorgänge bestimmt und unzweideutig zu formuliren, welche Rolle spielt dabei die als Entropie bezeichnete Grösse, und wie fassen wir überhaupt die thermischen Vorgänge im Verhältnis zu anderen auf?

1.

Was die erste Frage betrifft, so kann meiner Meinung nach — im Gegensatz zu Hrn. von Wesendonck's Ansicht — darüber kein Zweifel bestehen, dass das ϑ der Ungleichung

1) δ statt d zur Unterscheidung der „Diminutive“ von den Differentialen, ähnlich wie es schon C. Neumann und Voigt gethan.

stets die Temperatur der *Wärmequelle* bedeutet, die die Wärmemenge δQ an den betrachteten Körper abgibt.

Von C. Neumann¹⁾, der die Herleitung des zweiten Hauptsatzes *direct* auf den Thomson'schen Grundsatz stützt, ist das besonders betont worden, auch die Formen, in denen Kirchhoff²⁾, Potier und Pellat³⁾, Planck⁴⁾ den Satz aufstellen, lassen das Gleiche erkennen. Hr. von Wesendonck⁵⁾ erhebt gegen die Neumann'sche Beweisführung keinerlei Einspruch, hält es aber offenbar nicht für *wünschenswert*, dass in der Formel die Temperatur der Wärmequellen auftritt, und glaubt durch Anschluss an Clausius' Herleitung zeigen zu können, dass man unter ϑ die Temperatur des δQ aufnehmenden Körpers selbst verstehen dürfe. Die Schlussweise von Poincaré⁶⁾, die zu der gleichen Auffassung führt, hält er freilich auch nicht für zwingend, wie denn auch Poincaré selbst schon gewisse besondere Voraussetzungen hervorgehoben hat, denen seine Beweisführung unterliegt.

Nun, es lässt sich leicht zeigen, dass man auch vom Clausius'schen Grundsatz ausgehend zu keiner anderen Folgerung gelangt, als der oben von mir als einzig richtig bezeichneten.

Ein beliebiger Körper durchlaufe einen sonst nicht näher bestimmten thermisch-mechanischen Kreisprocess derart, dass er Wärme — und zwar die Menge Q_1 — nur von einer Wärmequelle der absoluten Temperatur ϑ_1 aufnimmt und ebenso Wärme (Q_2) nur an einen anderen Wärmespeicher der Temperatur $\vartheta_2 < \vartheta_1$ abgibt. Dabei braucht, wie das auch C. Neumann hervorhebt, über die Temperatur *des Körpers selbst gar nichts ausgesagt* zu werden, sie kann auch für dessen einzelne Teile verschieden sein. Wird nun der sich ergebende

1) C. Neumann, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-Phys. Klasse 43. p. 75. 1891.

2) G. Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme p. 60. 1894.

3) Vgl. bei H. Poincaré, Thermodynamique p. 218. 1892.

4) M. Planck, Grundriss der Thermochemie p. 149. 1893; Vorlesungen über Thermodynamik p. 89. 1897.

5) K. von Wesendonck, Ann. d. Phys. 2. p. 746. 1900.

6) H. Poincaré, Thermodynamique p. 209 ff. 1892.

Arbeitsgewinn $Q_1 - Q_2$ gerade benutzt, um ein vollkommenes Gas einen *umkehrbaren* Kreisprocess durchlaufen zu lassen, derart, dass es Q'_2 vom Wärmespeicher mit ϑ_2 aufnimmt und Q'_1 an den mit ϑ_1 abgibt, so folgt aus $Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$, dass

$$Q_1 - Q'_1 = Q_2 - Q'_2,$$

und da beide Differenzen nach dem Clausius'schen Grundsatz nur positiv sein können, folgt weiter:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}.$$

Nach der Definition eines vollkommenen Gases verhalten sich aber die von einem solchen mit Wärmequellen *umkehrbar* ausgetauschten Wärmemengen wie die (absoluten) Temperaturen, die das Gas bei solchem Austausch hat, und die jedesmal gleich der Temperatur der betreffenden Wärmequelle sein müssen. Wir haben also $Q'_2/Q'_1 = \vartheta_2/\vartheta_1$ und gelangen so in der Ungleichung:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1}$$

oder in

$$\frac{Q_1}{\vartheta_1} - \frac{Q_2}{\vartheta_2} < 0$$

zu einer Formel, die den Wärmeaustausch des betrachteten *beliebigen* Körpers in Beziehung setzt zu den Temperaturen der dabei verwendeten *Wärmespeicher*, aber auch nur zu diesen. Daran wird natürlich nichts geändert, wenn bei Verwendung von immer mehr Wärmespeichern schliesslich die allgemeinere Ungleichung

$$\int \frac{dQ}{\vartheta} < 0$$

sich ergibt.

Nach der Grundlage, die wir zum Beweis benutzen, ist es auch, meine ich, von Haus aus selbstverständlich, dass in der Schlussformel nur die Temperaturen der Wärmespeicher auftreten, denn nur von diesen ist ja die Rede, wenn es im Clausius'schen Princip heisst: Die Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergehen. Von den als gegeben gedachten, verschieden hohen Temperaturen der beiden Körper, zwischen denen ein Wärmeübergang stattfindet, hängen dessen quantitative Verhältnisse

ab. Durch das Princip wird eine Beziehung hergestellt zwischen diesen Temperaturen der Wärmespeicher und den Wärmemengen, die diese empfangen bez. abgeben. Will man die Temperatur des den Uebergang *vermittelnden* Körpers einführen, so muss man neue Festsetzungen, weitere Annahmen noch hinzuthun, wie es z. B. geschieht, wenn man die Zustandsänderungen des vermittelnden Körpers als umkehrbare bezeichnet. Das Princip selbst führt nicht weiter als bis zu den Temperaturen der Wärmequellen.

Wollen wir in der Formel des zweiten Hauptsatzes mehr die Eigenschaften desjenigen Körpers zum Ausdruck bringen, der „zwischen den Wärmequellen arbeitet“, so folgern wir aus der obigen Ungleichung, dass:

$$\delta Q < \vartheta dS,$$

wo nun S eine Zustandsvariable des jetzt in den Vordergrund gestellten Körpers, dem nun aber ϑ als Temperatur der betreffenden Wärmequelle, von der er δQ empfängt, als jeweilige Temperatur seiner „Umgebung“, *fremd* ist. Schreiben wir also lieber deutlicher:

$$\delta Q < \vartheta_a dS,$$

wo der Index a an die Zugehörigkeit des ϑ zur „Aussenwelt“ erinnern mag.

Wir sehen daran, dass die Aussage des zweiten Hauptsatzes im allgemeineren Falle der nicht umkehrbaren Vorgänge eine weit weniger einfache ist als im idealen Falle der umkehrbaren: Er zieht nicht nur solche Grössen in Betracht, die dem betreffenden Körper, sondern auch solche, die den auf diesen einwirkenden Körpern angehören, stellt eine Verbindung her zwischen den Variablen des Körpers und denen seiner Umgebung.

Bei den thatsächlichen nicht umkehrbaren Vorgängen bestehen ja solche enge Beziehungen zwischen den aufeinander einwirkenden Körpern; sie zu formuliren, muss unser Ziel sein, und die Clausius'sche Formel ist ein Schritt auf dem Wege zu solcher Formulirung, aber freilich in ihrer unvollkommenen und wenig bestimmten Gestalt einer Ungleichung nur ein *erster* Schritt auf diesem Wege.

Diese Unvollständigkeit ist auch die wesentliche Veranlassung dazu, dass die zweite oben bezeichnete Frage bisher keine endgültige Entscheidung gefunden hat.

2.

Wenn man aus der Ungleichung:

$$\int \frac{\delta Q}{\vartheta_a} < 0 \quad \text{oder} \quad \delta Q < \vartheta_a dS$$

auf eine Vermehrung der Entropie S bei adiabatischen nicht umkehrbaren Vorgängen schliesst, so ist diese Folgerung keine logisch notwendige, und das „Princip der Vermehrung der Entropie“ also nicht von gleichem Werte wie die ursprüngliche Fassung des zweiten Hauptsatzes; das ist schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden: C. Neumann¹⁾ bezeichnet das Princip als eine bedenkliche Anwendung der Clausius'schen Ungleichung, W. Voigt²⁾ als ein nicht völlig sicher basirtes Resultat, Riecke³⁾ nennt die Anwendung des Entropiebegriffes bei nicht umkehrbaren Vorgängen eine hypothetische, Helm⁴⁾ sagt bei der Besprechung dieser Fragen: „Das ist gewiss, dass aus den unzweifelhaften Formulierungen des zweiten Hauptsatzes die schon bisher so oft bezweifelte Vermehrung der Entropie nicht mit Notwendigkeit folgt.“

Hr. von Wesendonck sucht nun die allgemeine Gültigkeit der Entropievermehrung dadurch wenigstens *wahrscheinlich* zu machen, dass er für eine Reihe von Beispielen adiabatischer nicht umkehrbarer Vorgänge ein Anwachsen der Entropie in mehr oder weniger bestimmter Form berechnet. Er bezeichnet es als sehr wünschenswert, direct nachzuweisen, wo denn in diesen Schlüssen der Fehler liege, wenn man die Zunahme der im Sinne von Clausius und dessen Nachfolgern definirten Entropie nicht anerkennen wolle. Zur Klärung dieser Fragen möchte ich durch die folgenden Ausführungen beitragen.

Es wird, wenn man in der üblichen Weise aus der Clausius'schen Ungleichung das Vermehrungsprincip folgert, in einer

1) C. Neumann, l. c. p. 135.

2) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik 1. p. 565. 1895.

3) E. Riecke, Lehrbuch der Experimentalphysik 2. p. 399. 1896.

4) G. Helm, Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung, p. 318. 1898.

ganz principiell wichtigen Frage eine Annahme gemacht bez. Festsetzung getroffen, um deren Zulässigkeit oder, besser gesagt, Nützlichkeit und Fruchtbarkeit es sich handelt.

Kirchhoff¹⁾, Voigt²⁾, auch Planck³⁾ heben diese Annahme besonders hervor: Jeder beliebige Zustand irgend eines Körpers, den dieser im Verlauf nicht umkehrbarer Vorgänge erreicht, kann von einem beliebig gewählten Normalzustande aus *auch auf umkehrbarem Wege* erhalten werden.

In welcher Weise kommt diese Annahme bei der uns interessirenden Frage zur Verwendung?

Nehmen wir, der Anschaulichkeit wegen, ein Beispiel, das nächstliegende, das auch von Hrn. von Wesendonck behandelt wird: die thermisch-mechanischen Zustandsänderungen eines Körpers, der unter der Wirkung eines Oberflächendruckes steht. Solange wir uns auf *umkehrbare* Vorgänge beschränken, ist der Zustand des Körpers durch zwei Variable, etwa Temperatur ϑ und Druck p , vollkommen bestimmt; die anderen beiden Variablen, die wir noch mitbenutzen, Volumen V und Entropie S , sind bestimmte, wenn auch im allgemeinen nicht näher bekannte Functionen der ersteren. Die obige Annahme besagt nun, das gleiches auch dann gilt, wenn *nicht* umkehrbare Vorgänge sich abspielen; dann kann jeder Zustand von einem Normalzustande aus *auch auf umkehrbarem Wege* erreicht werden, d. h. auf einem Wege, auf dem stets V und S durch die jeweiligen Werte von p und ϑ mitbestimmt sind, d. h. auch dann ist speciell S nur abhängig von den *jeweiligen* Werten von p und ϑ .

Wenn in *meiner* Behandlung der nicht umkehrbaren Vorgänge von einer Vermehrung der Entropie *keine* Rede ist, so liegt dies gerade daran, dass ich die soeben specieller formulierte Annahme *nicht* mache.

Es stehen sich also in dieser gewiss principiellen Frage zwei Auffassungen gegenüber:

Nach der ersten, allgemeiner üblichen, ist der Wert der Entropie nur abhängig von den jeweiligen Werten der Grund-

1) G. Kirchhoff, l. c. p. 68 f.

2) W. Voigt, l. c. p. 540.

3) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik p. 91 f. 1897.

variablen, nach der anderen, von mir vorgeschlagenen, ist das nicht der Fall, insofern auch die Umstände, unter denen die Zustandsänderungen sich abspielen (ihre Geschwindigkeit), mit maassgebend sind.

Nach der einen Auffassung ist der Körper hinsichtlich seiner Zustandsänderungen charakterisirt durch zwei *Integralgleichungen* zwischen je drei von den vier Zustandsvariablen p, ϑ, V, S , nach der anderen Auffassung durch zwei *Differentialgleichungen*, die, weil sie die Zeit mitenthalten, einen Ersatz durch solche Integralgleichungen nicht erfahren können.

Daneben wird in beiden Fällen die „Gesamtenergie“ des Körpers mitbenutzt als eine Function von zweien der vier Zustandsvariablen.

Sehen wir zu, wie sich denn nach diesen beiden entgegengesetzten Auffassungen die Schlussweise gestaltet in einem concreten Falle, wo es sich um Vermehrung der Entropie handeln soll, eben in dem auch von Hrn. von Wesendonck an erster Stelle angeführten Beispiel der thermisch-mechanischen Zustandsänderungen eines unter Oberflächendruck stehenden Körpers. Wir wollen der Deutlichkeit wegen Differentiale, die sich auf einen umkehrbaren (reversibeln) Vorgang beziehen, mit d_r , solche, die sich auf einen nicht umkehrbaren (irreversibeln) Vorgang beziehen, mit d_i schreiben, während der Index fehlen mag, wenn das Differential bei zwei solchen verschiedenen Vorgängen den gleichen Wert hat.

Der Körper erfahre nun ein und dieselbe Volumenänderung dV einmal umkehrbar, d. h. indem der äussere Druck stets gleich dem inneren p gehalten wird, das andere Mal nicht umkehrbar, indem der äussere Druck jederzeit unabhängig vom inneren vorgeschriebene Werte p_a hat; beide Male sei Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert; dann gilt für die Aenderung der Gesamtenergie E :

$$d_r E = -p dV, \quad d_i E = -p_a dV,$$

also

$$d_i E - d_r E = (p - p_a) dV,$$

mithin, da $dV > 0$ für $p_a < p$ und umgekehrt:

$$d_i E > d_r E;$$

diese Verschiedenheit in der Aenderung von E beweist, da E nur von zwei Variabeln, V und ϑ z. B., abhängt und zwar mit wachsendem ϑ wächst, dass

$$d_i \vartheta > d_r \vartheta;$$

da nun aber — so wird nach der *üblichen* Auffassung weiter geschlossen — die Entropie S nur von V und ϑ abhängt und zwar S mit ϑ wächst, so folgt

$$d_i S > d_r S,$$

und da wegen Fehlen des Wärmeaustausches $d_r S = 0$, so schliesst man

$$d_i S > 0.$$

Nach meiner Auffassung, die die Beziehung zwischen S , V und ϑ als nicht so einfach ansieht, kann man nur schliessen

$$d_i \vartheta > d_r \vartheta,$$

erfährt damit aber über die Vorgänge im Grunde nicht weniger.

Wir können den Vergleich noch etwas anders anstellen im Anschluss an Zeuner¹⁾: Der Körper erfahre, einmal umkehrbar, einmal nicht umkehrbar, *dieselbe* Aenderung seines Volumens und seiner Gesamtenergie; wir vergleichen die dazu nötigen Wärmezufuhren δQ : es gilt

$$(\delta Q)_r = dE + p dV,$$

$$(\delta Q)_i = dE + p_a dV;$$

$$(\delta Q)_i = (\delta Q)_r + (p_a - p) dV,$$

oder

$$(\delta Q)_i = \vartheta d_r S + (p_a - p) dV;$$

nun setzen wir für den nicht umkehrbaren Vorgang noch specieller fest, dass er *ohne* Wärmeaustausch erfolge: $(\delta Q)_i = 0$; dann folgt:

$$(a) \quad \vartheta d_r S = (p - p_a) dV;$$

nach der *üblichen* Auffassung setzt man $d_i S = d_r S$ und schliesst

$$d_i S = \frac{(p - p_a) dV}{\vartheta} > 0;$$

1) G. Zeuner, Technische Thermodynamik, 2. Aufl. 1. p. 77 f. 1900.

2) Es ist also $(\delta Q)_i < (\delta Q)_r$, d. h. der Ersatz des reversibeln Weges durch den irreversibeln verkleinert die nötige Wärmezufuhr; das hat auch E. Carvallo (Journ. d. Phys. (3) 8. p. 161. 1899) schon benutzt, um die Clausius'sche Ungleichung verständlich zu machen.

nach der abweichenden Auffassung dient Gleichung (a) dazu, denjenigen äusseren Druck p_a zu berechnen, den man anwenden muss, um auf dem nicht umkehrbaren Wege *ohne* Wärmeaustausch dieselbe Zustandsänderung dV und dE zu erreichen wie auf dem umkehrbaren Wege *mit* Wärmeaustausch; man sieht, dass der gleiche Endzustand nur dann zu erreichen ist, wenn $d_r S > 0$, weil auch $(p - p_a)dV > 0$, d. h. wenn der umkehrbare Vorgang unter *Wärmeaufnahme* verläuft: die beim nicht umkehrbaren eintretende Wärme-„Entwicklung“ *ersetzt* jene Wärmezufuhr.

Auch in anderen als dem hier näher behandelten Fall ist der auf der üblichen Auffassung beruhende Nachweis einer Vermehrung der Entropie immer der gleiche: wenn unter sonst gleichen Verhältnissen zweier Vorgänge eine verschiedene Temperaturänderung eintritt, so muss auch die Entropieänderung eine verschiedene sein; oder auch wohl specieller: wenn ohne sonstige Zustandsänderung sich eine Temperatursteigerung zeigt, muss ihr eine Entropievermehrung entsprechen, irreversible *Wärmeentwicklung* bedeutet an sich eine Entropievermehrung, gerade wie Wärmezufuhr.¹⁾

Auch für den Fall des *Wärmeüberganges* zwischen zwei Körpern, die ein nach aussen abgeschlossenes System bilden, liefern nach dem, was wir ausführten, die Darlegungen des Hrn. v. Wesendonck keinen Beweis für eine Vermehrung der Gesamtentropie. Man hat immer gewisse besondere Annahmen nötig, wenn man den Vorgang durch einen umkehrbaren ersetzen will, um dann aus diesem die Entropieänderung zu berechnen.

Fassen wir zusammen, so kann meines Erachtens darüber kein Zweifel bestehen: Um eine Entropievermehrung bei adiabatischen nicht umkehrbaren Vorgängen zu deduciren, ist unbedingt notwendig, allerdings auch hinreichend, die Annahme, dass jede durch einen nicht umkehrbaren Vorgang erzeugte Zustandsänderung auch auf umkehrbarem Wege zu erreichen sei, d. h. insbesondere, dass die Entropie ihrem jeweiligen Werte nach durch die jeweiligen Werte der zwei Grundvariablen völlig bestimmt sei. Man muss also, um über den *Richtungs-*

1) Vgl. z. B. H. Poincaré, l. c. p. 143.

sinn der Entropieänderung einen Schluss zu ziehen, über den ganzen Charakter der Entropieänderung eine grundlegende Annahme machen.

Die von mir benutzte Annahme ist eine gewiss allgemeinere: der jeweilige Wert der Entropie ist auch durch die Art der Zustandsänderung mitbestimmt; sie ist verträglich mit der Annahme¹⁾ einer unbedingten *Constanz* der *Gesamtentropie* in einem abgeschlossenen System, mit der Annahme eines blossen Entropieüberganges analog dem Elektrizitätsübergang etc. Wenn man sich an einer solchen Auffassung der Entropie stösst, so rührt dies wohl zum guten Teil daher, dass man zu sehr geneigt ist, diese Zustandsvariable nur als ein — ich möchte sagen — „mathematisches Gebilde“ anzusehen. Sie ist durch Clausius als eine *Function* anderer Variabeln eingeführt, und dieser Charakter eines blossen mathematischen Symbols²⁾ haftet ihr noch so sehr an, dass es schwer fällt, ihr eine selbständige Existenz einzuräumen, sie als eine Grösse aufzufassen, die für den betreffenden Körper in jedem Augenblick einen ganz bestimmten Wert hat, wenn dieser Wert auch durch die gleichzeitigen Werte der anderen Zustandsvariabeln nicht einfach mitbestimmt ist. Man hat meiner Meinung nach die Entropie eines Körpers von denselben Gesichtspunkten aus zu betrachten, wie etwa die Länge eines Drahtes, die unter dem Einfluss von Spannung und Wärme sich ändert: auch sie besitzt jederzeit einen bestimmten Wert, ohne dass doch dieser durch Temperatur und Spannung völlig bestimmt ist —, oder wie das Moment eines Magneten, das auch nicht allein von den jeweiligen Werten von magnetisirender Kraft und Temperatur abhängt.

Insofern kann man also von einer verschiedenen *Definition* der beiderseits als Entropie bezeichneten Grösse reden, die aber erst auf dem Gebiete der nicht umkehrbaren Vorgänge zu verschiedenen Schlüssen führt. Beachtet man die Eigen-

1) Ich möchte betonen, dass ich von vornherein dies als *Annahme* eingeführt habe.

2) Schon in ihrem *Namen* spricht sich dieser Charakter aus: soll er doch eine Analogie mit der *Gesamtenergie* andeuten, die als solches Symbol aufzufassen ist. Vgl. auch M. Planck, „Ann. d. Phys. 1. p. 622. 1900.“

tümlichkeit meiner Auffassung, so wird man es verstehen, dass ich die als „Entropie“ bezeichnete Grösse an anderen Stellen auch als „Wärmeinhalt“ oder als „thermische Ladung“ bezeichnet habe, um dadurch ihre Analogie mit anderen Grössen hervorzuheben, mit denen zusammen sie zur Kategorie der „Quantitätsgrössen“ gehört.

Soll nun zwischen den beiden hier gegenüber gestellten Auffassungen entschieden werden, so kommt offenbar alles darauf an, welche von beiden sich als die nützlichere, fruchtbarere erweist.

Die alte Auffassung hat mit ihrer Behandlung des Entropiebegriffes bisher zur Darstellung der nicht umkehrbaren Vorgänge nichts weiter beigetragen, als eben den Satz von der Vermehrung: diesen, und diesen *allein*, weiss sie anzuführen, um das charakteristische der irreversiblen Erscheinungen auszudrücken. Dabei hat dieser Satz aber nur qualitative Bedeutung und in quantitativer Beziehung kommt es nicht zu bestimmten, allgemein formulirten Angaben.

Auf dem Boden meiner Auffassung bietet sich die Möglichkeit, das Wesen der nicht umkehrbaren Vorgänge viel eingehender und bestimmter darzustellen, ihre Behandlung direct anzuschliessen an die der umkehrbaren, die klassische Thermodynamik des Reversibeln zu erweitern und zu ergänzen durch eine Theorie des Irreversibeln.¹⁾ Dabei wird vor allem auch die Clausius'sche Ungleichung ersetzt durch eine ganz bestimmte Gleichung, die auch die Entscheidung der ersten oben behandelten Frage in sich schliesst: unter dem Factor ϑ ist die Temperatur der Wärmequelle, der Umgebung, zu verstehen, wie wir das oben begründeten.

Bevor ich aber näher auf die von mir versuchte Darstellung der nicht umkehrbaren Vorgänge eingehe, möchte ich erst eine Frage erledigen, die sich gewiss leicht aufdrängt: Fallen nicht, wenn die Vermehrung der Entropie aus den Grundsätzen der Thermodynamik verschwindet, so manche

1) Die Aufstellung einer solchen hat bekanntlich schon P. Duhem unternommen auf Grund einer mit der meinigen verwandten, aber weniger bestimmt formulirten Anschauung; vgl. *Théorie thermodyn. de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques*. Paris, A. Hermann 1896.

von deren Folgerungen in sich zusammen, die man doch allgemein als von der Erfahrung glänzend bestätigt ansieht?

3.

Es bedarf eigentlich keines besonderen Nachweises mehr, dass das in keiner Beziehung zutrifft. Alle jene bekannten Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz beziehen sich einzig und allein auf umkehrbare Vorgänge, auf „Verschiebungen von Gleichgewichtszuständen“, wie man ganz allgemein sagen kann, und wenn man ihre Herleitung auf den Satz gründet, dass im Gleichgewichtsfalle die Gesamtentropie aller am gedachten Vorgang beteiligten Körper ein Maximum sein müsse, so ist dies, mathematisch formuliert, genau dasselbe, als wenn man die Gleichung ansetzt:

$$dE = \vartheta dS - p dV,$$

d. h. die Energiezufuhren in der für umkehrbare Vorgänge charakteristischen Form schreibt:

$$\delta Q = \vartheta dS, \quad \delta A = -p dV.$$

Aber noch auf einen Punkt möchte ich hinweisen, der wohl Beachtung verdient. Bei der üblichen Herleitung des zweiten Hauptsatzes scheint es, dass wir, um ihn auch nur für *umkehrbare* Vorgänge — in der Gestalt $\delta Q = \vartheta dS$ — zu gewinnen, uns berufen müssen auf gewisse als erfahrungsgemäss feststehend betrachtete Eigentümlichkeiten *nicht* umkehrbarer Vorgänge. So verdankt der Clausius'sche Grundsatz sein Ansehen gewiss dem Umstand, dass wir den „blossen“ Wärmetübergang vom heissen zum kalten Körper, wie wir ihn nach der üblichen Auffassung in der Wärmeleitung vor uns haben, als den im Wesen der Wärme einzig begründeten ansehen, und Planck hat es einmal ausgesprochen¹⁾, dass der ganze Bau des zweiten Hauptsatzes zusammenstürze, wenn auch nur einer der als irreversibel bezeichneten Vorgänge sich als reversibel erweise.

Wenn wir aber die Art und Weise der *Verwendung* des Clausius'schen Grundsatzes prüfen, so erkennen wir sogleich,

1) M. Planck, *Grundriss der Thermochemie* p. 147. 1893, auch *Vorlesungen über Thermodynamik* p. 78. 1897.

dass er doch nur zu einer Aussage über einen *umkehrbaren* Vorgang benutzt wird, etwa in der Form: es ist unmöglich, durch umkehrbare Carnot'sche Kreisprocesse eines oder mehrerer beliebiger Körper *lediglich* den Transport einer Wärmemenge von einem kälteren zu einem heisseren Wärmespeicher zu bewerkstelligen.

Wollen wir nun uns auf *umkehrbare* Vorgänge beschränken, so können wir diesen Grundsatz verallgemeinern: wir brauchen über die *Richtung* des für unmöglich erklärten blossen Wärmetransportes gar keine Aussage zu machen, können uns begnügen, folgendes als unsere empirisch gewonnene Ueberzeugung auszusprechen:

Es ist unmöglich, durch umkehrbare Carnot'sche Kreisprocesse eines Körpers oder einer Mehrzahl von Körpern den Uebergang einer Wärmemenge zwischen zwei verschieden temperirten Körpern zu erreichen, ohne dass gleichzeitig ein Austausch mechanischer Energie zwischen jenen Körpern und der Aussenwelt eingetreten ist.

Oder auch kürzer, aber natürlich weniger deutlich: *Es giebt keinen blossen Wärmeübergang.*

Dass dieser Grundsatz zur Herleitung der Formel $\delta Q = \theta dS$ genügt, das erkennt man leicht. Wir greifen auf den oben behandelten Fall einer Combination zweier Kreisprocesse zurück, verlangen aber jetzt, dass auch der beliebige Körper nur *umkehrbar* seinen Zustand ändere, setzen im übrigen nichts voraus darüber, welcher Wärmespeicher die *höhere* Temperatur habe. Die Arbeitsmengen, die beide Körper im gleichgerichteten Kreisprocess mit der Umgebung austauschen, werden als gleich vorausgesetzt, während ihr Vorzeichen unbestimmt bleibt. Dann folgt aus

$$Q_1 - Q_2 = A \quad \text{und} \quad Q_1' - Q_2' = A$$

wie oben:

$$Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2'.$$

Ein von Null verschiedener Wert der beiden gleichen Differenzen würde einen blossen Wärmeübergang in der einen oder anderen Richtung bedeuten; es folgt also nach unserem Grundsatz:

$$Q_1 = Q_1', \quad Q_2 = Q_2'.$$

Um nun zu einer Beziehung zu gelangen, die den beliebigen Körper *allein* betrifft, bedenken wir, dass für das vollkommene Gas gilt $Q_1'/Q_2' = \vartheta_1/\vartheta_2$, und dass der beliebige Körper ebensogut wie das Gas bei seiner Berührung mit den Wärmespeichern *deren* Temperatur ϑ_1 bez. ϑ_2 haben muss. Die Gleichung

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$$

liefert uns also eine Relation zwischen Grössen, die alle den beliebigen Körper betreffen, und aus ihr folgt weiter in bekannter Weise für seinen umkehrbaren Wärmeaustausch:

$$\delta Q = \vartheta dS.$$

Wir können natürlich rückwärts aus dieser den zweiten Hauptsatz darstellenden Formel den Clausius'schen Grundsatz in seiner thatsächlich nur benutzten Anwendungsform, und den von uns aufgestellten allgemeineren Grundsatz herleiten, ebenso das Thomson'sche Princip und auch dieses in einer allgemeineren Gestalt.

Bei einem Carnot'schen Kreisprocess gilt ja für die aufgenommene Wärme Q_1 , die abgegebene Q_2 und die geleistete Arbeit A :

$$Q_1 = \vartheta_1 \cdot \mathfrak{E}, \quad Q_2 = \vartheta_2 \cdot \mathfrak{E}, \quad \text{also} \quad A = (\vartheta_1 - \vartheta_2) \mathfrak{E},$$

wo \mathfrak{E} die auf jeder Isotherme eintretende Aenderung von S ist.

Da ϑ_1 und ϑ_2 von Null und voneinander verschiedene Werte der Temperatur bedeuten, so sind entweder alle drei Energiegrössen gleichzeitig Null, wenn nämlich $\mathfrak{E} = 0$, oder aber sie haben *alle drei endliche Werte*, deren Vorzeichen durch das von \mathfrak{E} bestimmt ist (ϑ_1 kann grösser als ϑ_2 vorausgesetzt werden).

Es kann also nicht Q_1 und Q_2 *negativ* sein und dabei $A = 0$, d. h. es ist unmöglich ein „Steigen“ der Wärme ohne *Arbeitsaufwand*; aber ebensowenig kann Q_1 und Q_2 *positiv* sein und $A = 0$, d. h. es ist ebensogut unmöglich ein „Fallen“ der Wärme ohne *Arbeitsgewinn*, also überhaupt unmöglich ein „blosser“ Wärmeübergang.

Und ferner, um auf das Thomson'sche Princip zu kommen, es kann auch nicht $Q_2 = 0$ sein und dabei Q_1 und A positiv: es ist unmöglich ein *Arbeitsgewinn* (aus Wärme) ohne Fallen

von Wärme, ebensowenig kann $Q_2 = 0$ sein und dabei A und Q_1 negativ: ein Arbeitsverbrauch (zu Gunsten der Wärme) ohne gleichzeitiges Steigen von Wärme ist gleicherweise unmöglich, oder allgemeiner: eine blosse Energieumwandlung — in der einen oder anderen Richtung — ohne gleichzeitigen Wärmetransport giebt es nicht.

Dabei ist, um es nochmals hervorzuheben, immer vorausgesetzt, dass die besprochenen Wärmetübergänge und Energieumwandlungen durch *umkehrbare Kreisprocesse* irgend eines Körpers zu stande kommen.

Wir haben so vier verschiedene Sätze aus der Formel des zweiten Hauptsatzes als ihren Inhalt wiedergebend gleichberechtigt untereinander hergeleitet, und ich meine, ihre Zusammenstellung zeigt recht deutlich, dass wir bei der Herleitung des zweiten Hauptsatzes nur für umkehrbare Vorgänge keine Veranlassung haben, eine *bestimmte Richtung* des Wärmetransportes oder der Energieumwandlung vor der entgegengesetzten zu bevorzugen.

Es liegt ganz im Wesen der Sache, dass man die Herleitung des zweiten Hauptsatzes in unserem Falle auf solch eine allgemeinere Grundlage stellt. Indem wir von Haus aus jede Bezugnahme auf nicht umkehrbare Processe vermeiden, bleiben wir auf dem wohl umgrenzten Gebiet bestimmt charakterisirter Vorgänge und behalten uns vor, die nicht hierhergehörigen — irreversibeln — Erscheinungen einer besonderen Betrachtung und Formulirung zu unterwerfen.

Leicht missverstanden kann es dagegen wohl werden, wenn man mit Planck ganz *allgemein* — also auch mit Bezug auf umkehrbare Vorgänge — den Kern des zweiten Hauptsatzes in der Existenz gewisser Processe findet, die auf keinerlei Weise vollständig rückgängig gemacht werden können, die nur in *einem* bestimmten Sinne, in *einer* bestimmten Richtung möglich sind. Denn dann kommt man zu dem doch gewiss eigentümlichen Schluss, dass, wenn es nun doch keine irreversibeln Vorgänge gäbe, die ganze Herleitung samt ihrem Ergebnis auch für die *dann einzig übrigbleibende Klasse* der reversibeln Vorgänge aufzugeben sei.

Stellt man sich einmal auf den von uns betonten Standpunkt, so wird man den Ausdruck und Inhalt des zweiten

Hauptsatzes für umkehrbare Vorgänge nur darin suchen, worin er *mathematisch formuliert* besteht, d. h. in der Darstellung der thermischen Energiezufuhr δQ durch das Product ϑdS der absoluten Temperatur ϑ mit dem Differential einer zweiten, den thermischen Zustand des Körpers mitbestimmenden Grösse S . Oder mit anderen Worten: er besagt die völlige Analogie, die in *dieser Beziehung* zwischen der Wärme und jeder beliebigen anderen Energieform besteht, deren Zufuhr δe man stets in der Form $J dM$ mittels zweier die betreffende Zustandsseite beschreibenden Grössen J und M darstellen kann.

Von diesem Gesichtspunkt der Analogie aus haben bekanntlich schon Mach, Zeuner u. a. den Carnot'schen Kreisprocess auf andere Energieformen übertragen, haben gezeigt, dass bei *jeder* Energieart mit dem „Fall“ einer gegebenen Menge derselben eine bestimmte „Umwandlung“ in eine fremde Energieart, mit dem „Steigen“ eine Umwandlung *aus* einer solchen verbunden sei.

In einer Betrachtung der historischen Entwicklung der Wärmelehre¹⁾ habe ich zu zeigen gesucht, dass man bei consequenter Verfolgung dieser Analogie umgekehrt dazu kommt, die Benutzung der *beiden* Begriffe Q und S *nebeneinander* als zur Darstellung der thermischen Erscheinungen nötig zu erkennen.

Wir wollen nun weiter gehen und die Frage zu beantworten suchen, welche Aussagen der zweite Hauptsatz denn im Fall *nicht* umkehrbarer Vorgänge macht. Damit kommen wir zu der Frage zurück, ob denn eine solche, von der üblichen abweichende, Grundauffassung der Naturvorgänge, wie wir sie oben als möglich betonten und in ihrer Bedeutung für die Frage der Entropievermehrung erörterten, Nutzen und Vorteil bei der Darstellung der Erscheinungen bietet.

4.

Wenn wir den zweiten Hauptsatz im Fall *umkehrbarer* Vorgänge durch die Formel $\delta Q = \vartheta dS$ am besten dargestellt

1) O. Wiedeburg, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 27. 1899.

erblickten, so werden wir consequenterweise jetzt fragen: wie ist denn im allgemeinen Fall *nicht* umkehrbarer Prozesse diese Darstellung abzuändern bez. zu erweitern?

Angedeutet ist die Notwendigkeit einer solchen Erweiterung in der Clausius'schen Ungleichung $\delta Q < \mathcal{I}_a dS$, aber *wie* formen wir diese in eine Gleichung um? Und ferner: Wenn wir vorhin die völlige *Analogie* zwischen der Wärme und den anderen Energieformen betonten, so wird uns auch jetzt die Frage naheliegen, ob wir denn solche Analogie noch in *weiterem* Umfange annehmen dürfen, um uns von ihr leiten zu lassen.

Fassen wir also irgend eine andere Energieform ins Auge und fragen, in welcher Weise wir etwa für *diese* die bisher angenommene Darstellung der Energiezufuhr $\delta e = J dM$ abzuändern haben im Fall nicht umkehrbarer Vorgänge. Dabei müssen wir uns darüber vor allem klar sein, was wir denn eigentlich unter *Energiezufuhr* verstehen.

Wir gebrauchen diesen Begriff, um das Energiegesetz, den ersten Hauptsatz, möglichst allgemein und anschaulich so aussprechen zu können: Es giebt für jeden Körper eine nur von seinem jeweiligen Zustand abhängige Grösse, seine „Gesamtenergie“ E , die in jedem Zeitelement wächst um den Gesamtbetrag aller auf dies Zeitelement entfallenden verschiedenartigen „Energiezufuhren“ zu dem betreffenden Körper. Das heisst also:

Das Differential dE einer Zustandsfunction können wir zerfallen in verschiedene Teile δe , deren jeder seiner Grösse nach bedingt ist durch die Aenderungen, die die Variabeln einer bestimmten Zustandsseite erfahren in Folge der Beziehung des Körpers zu seiner Umgebung, in Folge der Einwirkung von aussen. Jede Grösse, die wir als „Energiezufuhr“ bezeichnen, ist gegeben durch die Vorgänge, die auf die betreffende Zustandsseite entfallen.

Wie sich darnach ihr mathematischer Ausdruck gestaltet, wollen wir an einem bestimmten Beispiel sehen. Wir nehmen einen Conductor beliebiger Gestalt, dem wir durch einen anhängenden (capacitätsfreien) Draht Elektrizität zuführen. Conductor und Draht zusammen bilden den von uns betrachteten Körper, besser gesagt das *Modell* eines solchen, das die sonst

im gleichen Körper vereinigten Eigenschaften auf zwei Körperteile verteilt uns anschaulicher vor Augen führt.

Bei diesem Vorgang ändert sich die elektrische Ladung q des Conductors und sein Potential φ , indem durch den Draht vom Widerstand w ein elektrischer Strom fließt, für dessen Stärke wir $i = dq/dt$ zu setzen haben. Wir wissen, dass sich *infolge dieses elektrischen Vorganges* die Gesamtenergie des Körpers in zweierlei Hinsicht ändert, einmal was den elektrischen Zustand selbst anbetrifft, indem das Potential φ steigt oder fällt, und sodann in der Weise, dass eine Erhöhung der Temperatur eintritt. Wir haben zwei Grössen nebeneinander zu betrachten, die eine Aenderung der Gesamtenergie bedingen, eine die wir φdq , eine andere die wir $w i^2 dt$ oder $w (dq/dt)^2 dt$ zu schreiben haben, um mit der Erfahrung in Uebereinstimmung zu bleiben. Die erste Grösse wechselt ihr Vorzeichen, wenn die Ladung wieder um den gleichen Betrag abnimmt, die zweite hat auch dann den gleichen positiven Wert. Wenn gleichzeitig auch in *thermischer* Hinsicht der Körper mit seiner Umgebung in Wechselwirkung steht, sodass eine positive oder negative „Wärmezufuhr“ δQ eintritt, so schreiben wir das Energiegesetz hier in unserem Falle in der Form:

$$dE = \varphi dq + w i^2 dt + \delta Q.$$

Um es in der oben dargelegten Weise mit Hülfe des allgemeinen Begriffes der Energiezufuhr bequem aussprechen zu können, haben wir

$$\varphi dq + w i^2 dt$$

als die *durch den elektrischen Vorgang bedingte Energiezufuhr* zu bezeichnen, kurz *vielleicht* als die *elektrische Energiezufuhr*. Dabei kommt es für uns gar nicht in Betracht, dass der Teil $w i^2 dt$ dieser Energiezufuhr „in Form von Wärme auftritt“, wie der recht unglückliche Ausdruck meist lautet, es genügt, dass er eine Aenderung einer Zustandsvariablen, also auch der Gesamtenergie des Körpers bedingt. Es werden eben im Energiegesetz die verschiedenen Energiezufuhren keineswegs *verteilt auf verschiedene Energiebesitze* des Körpers, sondern im Gegenteil *zusammengefasst* zu Gunsten des Gesamtenergiebesitzes.

Wir können also schreiben:

$$\varphi dq + w i^2 dt = b e,$$

wenn wir unter $b e$ hier einmal speciell die dem *elektrischen* Vorgang entsprechende Energiezufuhr verstehen wollen.

Damit haben wir also einen Fall vor uns, wo die bei umkehrbaren Vorgängen übliche Darstellung der Energiezufuhr durch die Berücksichtigung der Nichtumkehrbarkeit eine ganz bestimmte *Erweiterung* erfahren hat. Und wir überzeugen uns leicht, dass die Verwendung des in dieser Weise erweiterten Begriffes auch in anderer Hinsicht von Nutzen ist.

Denn haben wir *zwei* solche Körper, wie wir sie hier annahmen, so wird für jeden eine solche Darstellung gelten, und wenn sie miteinander derart in Beziehung treten, dass sie eine gewisse Elektrizitätsmenge unter sich austauschen, während ihre Gesamtladung constant bleibt, so können wir diesen Vorgang beschreiben, indem wir sagen: es ist zunächst

$$q_1 + q_2 = \text{const.},$$

also

$$-dq_1 = +dq_2,$$

und ferner ist die diesem elektrischen Vorgang entsprechende Energiezufuhr bei dem einen (zweiten) Körper gleich der gleichzeitigen Energieabfuhr bei dem anderen (ersten):

$$-(b e)_1 = + (b e)_2,$$

also

$$-\left(\varphi_1 dq_1 + w_1 \left(\frac{dq_1}{dt}\right)^2 dt\right) = +\left(\varphi_2 dq_2 + w_2 \left(\frac{dq_2}{dt}\right)^2 dt\right);$$

aus beiden Ansätzen folgt ja für den elektrischen Strom

$$i = \frac{dq_2}{dt} = -\frac{dq_1}{dt},$$

dass:

$$i(w_1 + w_2) = \varphi_1 - \varphi_2,$$

die Ohm'sche Formel für den Elektrizitätsübergang.

Wir können also bei solchen Vorgängen von dem „Uebergang einer elektrischen Energiemenge“ sprechen, wenn wir darunter verstehen, dass der Ausdruck

$$b e = \varphi dq + w \left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt$$

für beide Körper entgegengesetzt gleich ist.

Es wurde oben daran erinnert, dass wir den Carnot'schen Kreisprocess, bei dem Wärme (thermische Energie) von einem Körper auf einen zweiten durch den Kreisprocess eines vermittelnden, arbeitleistenden, dritten Körpers übertragen wird, in ganz analoger Weise für jede andere Energieart construiren können, z. B. für die elektrische: wir denken uns einen Körper, der abwechselnd mit zwei anderen Körpern verschiedenen Potentials in Berührung kommt, von dem einen (Elektricität und damit) elektrische Energie aufnimmt, einen Teil von dieser durch seine Zustandsänderungen in Arbeit verwandelt, den Rest an den anderen Elektricitätsspeicher abgibt. Jetzt wollen wir annehmen, dass diese beiden Speicher solche Körper seien, wie wir sie eben näher betrachteten, denen nämlich auch die Eigenschaft des elektrischen Widerstandes zukommt. Bei dem dritten, vermittelnden Körper sei von dieser Eigenschaft abgesehen, er verhält sich dann ganz wie bei umkehrbaren Vorgängen.

Für die Energiemengen, die er — bei unendlich kleinem Elektricitätsübergang — vom ersten Speicher aufnimmt, bez. an den zweiten abgibt, hätten wir, wenn auch die Speicher widerstandsfrei wären, die Werte: $-\varphi_1 dq_1$ bez. $\varphi_2 dq_2$, wobei, dem Wesen des Carnot'schen Kreisprocesses entsprechend, $-dq_1 = +dq_2 = dq$, wenn wir mit dq kurz die „übergehende“ Elektricitätsmenge bezeichnen; dann wäre die gewonnene Arbeit:

$$(\varphi_1 - \varphi_2) dq;$$

jetzt aber hat die Energieaufnahme und Energieabgabe den Wert:

$$-(\varphi_1 dq_1 + w_1 i^2 dt) \text{ bez. } +(\varphi_2 dq_2 + w_2 i^2 dt),$$

ausgedrückt durch Grössen, die den Speichern angehören, und die gewonnene Arbeit beträgt also:

$$(\varphi_1 - \varphi_2) dq - (w_1 + w_2) i^2 dt,$$

d. h. sie ist gegenüber dem (Maximal-)Wert, den sie im Fall vollkommen umkehrbarer Vorgänge hat, vermindert um den Betrag $(w_1 + w_2) i^2 dt$. Dieser Verlust ist bedingt durch die von uns nicht beabsichtigten, aber nach den Eigenschaften der Speicher unabwendbaren, stets in gleichem Sinne erfolgenden, nicht umkehrbaren Vorgänge in diesen, die Temperatur-

steigerungen, die die Joule'sche „Wärmeentwicklung“ ausmachen; sie erhöhen die Gesamtenergie der Speicher um $w_1 i^2 dt$ bez. $w_2 i^2 dt$ zu Ungunsten des von uns beabsichtigten Arbeitsgewinnes. Soll der ganze Vorgang sich *wiederholen*, dauernd unterhalten werden, so bedingt das eine immer neue „Vergeudung“ von Energiemengen, von denen wir sagen können, dass sie eben „zur Unterhaltung des Vorganges aufgewendet“ werden müssen.

Denken wir uns nun wieder die beiden Speicher direct miteinander in Berührung gebracht, sodass Arbeitsgewinn durch einen dritten Körper überhaupt wegfällt, so ergibt sich:

$$(\varphi_1 - \varphi_2) dq = (w_1 + w_2) i^2 dt,$$

d. h. es ist die *gesamte*, überhaupt in maximo gewinnbare Arbeit zur Unterhaltung des Vorganges aufgewendet und „verloren“.

Wir können also diese Verhältnisse bei directer Berührung zweier solcher Körper unter drei verschiedenen Gesichtspunkten auffassen; einmal sprechen wir von einem *Uebergang elektrischer Energie*, genauer: von einem durch den elektrischen Vorgang bedingten Energieübergang, sodann heben wir den *Verlust der gewinnbaren Arbeit* hervor, endlich fassen wir den *Elektricitätsübergang* ins Auge in der Ohm'schen Formel. Wir haben in allen drei Fällen nur eine anders gewendete Deutung derselben Formel.

Aber noch eine vierte Auffassung ist möglich, die mit der ersten hier erwähnten in einem äusserlichen Widerspruch steht, weil sie nur dadurch zu stande kommt, dass man im Gegensatz zu dem hier festgehaltenen Gebrauch unter elektrischer Energiezufuhr nur die Grösse $q dq$ versteht gerade wie bei umkehrbaren Vorgängen; thut man dies, so kann man die obige Formel auf Grund der Schreibweise

$$\varphi_1 dq - \varphi_2 dq = (w_1 + w_2) i^2 dt$$

in der Weise deuten, dass man sagt, von der vom ersten Körper abgegebenen elektrischen Energiemenge $\varphi_1 dq$ werde nur der Teil $\varphi_2 dq$ an den zweiten Körper überführt, der Rest im Betrag $(w_1 + w_2) i^2 dt$ „gehe verloren“ infolge der im System eintretenden Aenderung einer fremden Zustandsseite, also „zu Gunsten einer fremden Energieart“. Dann haben wir auch

hier wieder das vor uns, was wir oben näher besprachen: Mit dem „Fall“ einer Energiemenge ist *stets* notwendig verbunden die Umwandlung einer anderen Energiemenge der gleichen Art in eine fremde Art.

Verstehen wir also beim nicht umkehrbaren Vorgang unter „Energiezufuhr“ dieselbe Grösse $q\,d\,q$ wie beim umkehrbaren, so liegen in beiden Fällen die Verhältnisse insofern gleich: einen „Fall“ einer Energiemenge ohne gleichzeitige *Umwandlung* einer solchen giebt es nicht.

Andererseits: Gebrauchen wir den Ausdruck bei irreversibeln Vorgängen im erweiterten Sinne, wie wir es oben darlegten, so haben wir von einem „blossen Energieübergang“ zu sprechen.

Wir kommen bei der Behandlung der *thermischen* Energie, zu der wir uns jetzt wenden wollen, auf diese Frage einer verschiedenen Definition desselben Ausdruckes zurück.¹⁾

Können wir denn nun auch für die *Wärme* eine solche formale Darstellung der Erscheinungen benutzen, wie wir sie hier bei der Elektrizität zur Anwendung gebracht haben? Da wir bei umkehrbaren Vorgängen die (absolute) Temperatur ϑ und die Entropie S in Analogie zum Potential φ und zur elektrischen Ladung q sahen, so fragt es sich: Können wir auch bei nicht umkehrbaren Vorgängen auf thermischem Gebiet die Art und Weise, wie zwei einander berührende Körper sich beeinflussen, dadurch beschreiben, dass wir zunächst einmal ihre Gesamtentropie constant setzen, sodass für die gleichzeitigen Aenderungen der beiden Entropiegrössen gilt:

$$-dS_1 = +dS_2 = dS,$$

1) In diesen Erörterungen liegt gleichzeitig die Antwort auf die von Mach verschiedentlich (Pop.-Wiss. Vorlesungen p. 195 u. 202. 1896; Principien der Wärmelehre p. 345 f. 1896) berührte Frage nach den *Grenzen* des Energieprincipes, d. h. nach den Grenzen für die *Substantiauffassung* der Energie: diese wird streng durchgeführt, wenn man $q\,d\,q + w\,i^2\,d\,t$ als Energiezufuhr bezeichnet, sie wird durchbrochen, wenn man neben der Energiezufuhr $q\,d\,q$ noch eine (*stets positive*) *Energieentwicklung* $w\,i^2\,d\,t$ zu berücksichtigen hat, sodass dann die Gesamtenergie eines Körpers ausser um den Betrag aller Energiezufuhren auch noch um den aller Energieentwicklungen wächst. Vgl. dazu auch einige Bemerkungen von H. le Chatelier am Schluss eines Aufsatzes in den *Compt. rend.* 117. p. 513. 1893.

wir also von dem „Uebergang“ einer Entropiemenge δS und von einem „Entropiestrom“ $\sigma = \delta S / dt$ reden können?¹⁾

Und ferner: Haben wir erfahrungsgemäss Grund zu der Annahme, dass bei Entropieaufnahme oder Entropieabgabe der Zustand des Körpers sich in *zweierlei verschiedener* Weise ändert, nämlich einmal in umkehrbarer, dann aber auch in nicht umkehrbarer, indem nämlich irgend eine Zustandsvariable des Körpers sich *immer in demselben Sinne* ändert, mag die Richtung des Entropiestromes zwischen den beiden Körpern die eine oder die andere sein, gerade wie ein elektrischer Strom unabhängig von seiner Richtung immer eine *Temperatursteigerung* bewirkt?

Wir wollen einmal diese beiden Fragen als bejaht annehmen und sehen, welche Folgerungen sich daraus ergeben. Um die Analogie mit dem oben behandelten Fall der elektrischen Energie vollständig zu machen, sei noch angenommen, dass die stets im gleichen Sinne geänderte Variable auch hier wie dort einer *fremden* Zustandsseite angehört.

In die Aenderung dE der Gesamtenergie werden wir dann nicht nur das bisher berücksichtigte Glied ϑdS als charakteristisch für einen thermischen Vorgang aufzunehmen haben, sondern auch noch einen weiteren Summanden, den wir unserer Annahme gemäss proportional zum *Quadrat* des Entropiestromes setzen wollen. Beide Glieder können wir zusammenfassen zu dem Begriff der „thermischen Energiezufuhr“ oder der „zugeführten Wärmemenge“ δQ , um wieder kurz dE gleich der Summe zugeführter Energiemengen, worunter speciell auch eine Wärmemenge, setzen zu können. Wir haben dann also zu schreiben:

$$\delta Q = \vartheta dS + \omega \sigma^2 dt,$$

wo ω vollkommen analog zum elektrischen Widerstand w , abhängig von der Natur und dem jeweiligen Zustand des betreffenden Körpers.

Thun wir das, so können wir alle Verhältnisse in ganz derselben Weise behandeln, wie wir es oben mit den elek-

1) Fasst man den Entropiebegriff in *dieser* Weise, so findet man, wie ich früher näher ausgeführt habe (Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 27. 1899), in ihm den alten Begriff des *Wärmestoffs*. des *caloricum*, wieder.

trischen Vorgängen thaten: Berühren sich zwei Körper verschiedener Temperatur, so sprechen wir von einem „blossen Wärmeübergang“ zwischen beiden, genauer: von einem infolge des thermischen Vorganges bedingten Energieübergang; darunter ist zu verstehen, dass die Gleichung erfüllt sein soll:

$$\vartheta_1 \delta S - \omega_1 \sigma^2 dt = \vartheta_2 \delta S + \omega_2 \sigma^2 dt.$$

Und lassen wir den Wärmeübergang zwischen zwei solchen Körpern durch einen dritten, Arbeit leistenden, vermittelt werden, so finden wir ganz entsprechend wie oben, dass die thatsächlich gewonnene Arbeit hinter der im idealen Grenzfall ($\omega_1 = 0$, $\omega_2 = 0$) zu gewinnenden zurückbleibt um einen Betrag, der von den Eigenschaften der beiden Speicher und von der Stärke des Entropiestromes, also der *Geschwindigkeit* des thermischen Vorganges abhängt, mit ihr wächst: nämlich um $(\omega_1 + \omega_2) \sigma^2 dt$.

Es findet dieser Arbeitsverlust sein Aequivalent in den von uns angenommenen unabwendbaren, mit der Unterhaltung des Vorganges notwendig verknüpften, in ganz bestimmter Richtung sich abspielenden Energieänderungen der Wärmespeicher. Bei *directer* Berührung derselben geht infolge dieser unvermeidlichen „Energieumwandlung“ *alle* überhaupt gewinnbare Arbeit verloren.

Und wollten wir umgekehrt unter *Aufwand* von Arbeit Wärme von einem kälteren Körper zu einem wärmeren durch Vermittelung eines dritten „hinauf“ transportiren, so müsste *mehr* Arbeit aufgewendet werden als bei vollkommener Umkehrbarkeit, weil eben auch hier wieder jene stets gleichgerichtete Energieänderung statthat.

Es sind diese Verhältnisse schon vor einiger Zeit von F. Wald¹⁾ bei einer Besprechung des zweiten Hauptsatzes treffend geschildert in folgenden Worten:

„Die wirklich gewonnene oder aufgewendete Arbeit ist gleich dem idealen Grenzwert minus oder plus der zur Unterhaltung des Processes nötigen Arbeit. Ist die gewonnene Arbeit Null, dann ist zur Unterhaltung der Zustandsänderung die ganze im idealen Grenzfall gewinnbare Arbeit aufgewendet worden. Diesen Fall haben wir bei der gewöhnlichen Wärmeleitung vor uns; der Uebergang der Wärme von einem wär-

1) F. Wald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 526. 1888.

meren Körper auf einen kälteren kann eine gewisse Arbeit leisten, natürlich auf Kosten der übergelassenen Wärme. Wollten wir aber das *ganze Wärmegefälle* ausnützen, dann bleibt keins für die Wärmeleitung übrig, die Maschine, welche die Arbeit liefern sollte, bleibt in Ruhe. Geht die Maschine, dann nützt sie nicht die ganze Arbeit aus; lassen wir die Wärme durch blosser Leitung auf die niedere Temperatur übergelassen, dann haben wir die ganze gewinnbare Arbeit zu Gunsten der Wärme verloren.“

Man darf diese Sätze wohl hinstellen als eine Deutung unserer Formeln, wie wir sie oben in dem ganz analogen Falle des Elektrizitätsüberganges schon näher durchgeführt haben.

Wir knüpfen zur weiteren Erläuterung noch an an die Wendungen: „auf Kosten der übergelassenen Wärme“, „zu Gunsten der Wärme“.

Nach unserer Auffassung bedeuten sie, dass im ersten Falle die entgegengesetzte Gleichheit der beiden Grössen (δQ)₁ und (δQ)₂ nicht besteht, wohl aber im zweiten, dabei unter δQ immer verstanden die Summe

$$\delta dS + \omega \sigma^2 dt.$$

Dieser Ausdruck heisst hier „übergelassene Wärme“, und es tritt also hier die oben von uns als *erste* bezeichnete Auffassung solcher Uebergangsvorgänge in den Vordergrund. Aber gemäss dem oben auch schon bemerkten ist noch eine andere Auffassung möglich, bei der man nur das erste Glied δdS allein als „übergelassene Wärme“ zu *bezeichnen* hätte, um dann von einem nur teilweisen Uebergang unter teilweiser Umwandlung sprechen zu können.

Man hat wohl einen Unterschied der Wärme gegenüber anderen Energieformen darin zu finden geglaubt, dass die Wärme einen Fall *ohne* gleichzeitige Umwandlung erfahren könne, während bei allen anderen Energiearten dies nicht möglich sei; Mach¹⁾ z. B. betont diesen Punkt als den wesentlichen: „Die Wärme kann einen Potentialfall erleiden, ohne — wenigstens nach der üblichen Schätzung — einen Energieverlust zu erfahren.“

1) E. Mach, Pop.-Wiss. Vorlesungen p. 195. 1896.

Nach dem, was wir oben auf Grund unserer Auffassung darlegten, ist man nicht berechtigt, in dieser Richtung einen principiellen Unterschied festzustellen. Versteht man unter übergelender Wärme nur das Glied ϑdS , so findet auch beim Wärmefall eine Umwandlung statt, und umgekehrt, versteht man z. B. bei der Elektrizität unter übergelender Energiemenge die Summe der beiden Glieder $q dq + w i^2 dt$, so fehlt auch bei dieser die Umwandlung wie im Fall der Wärme „nach der üblichen Schätzung“.

Der Unterschied kommt thatsächlich nur dadurch zu stande, dass bei der Wärme die *Energiegrößen* bQ es sind, die wir *direct* messen — zunächst in relativem, calorischem, dann durch ihre Beziehungen zu anderen Energien auch in absolutem, mechanischem Maass —, während wir wie bei anderen Energiearten so z. B. auch bei der Elektrizität die einzelnen *Factoren* selbst: φ , q , i der Messung zu unterziehen vermögen. So kommt man hier viel leichter dazu, die Grösse $q dq$ gesondert ins Auge zu fassen, zumal es hier besonders deutlich sich zeigt, dass bei dem Elektrizitätsübergang eine andere Zustandsseite der beiden Körper, die thermische, in Mitleidenschaft gezogen wird. Beim Wärmeübergang können wir die gleiche Auffassung durchführen, wenn wir eine irreversible Aenderung einer fremden Zustandsseite annehmen, wie wir das unserer ganzen Darstellung zu Grunde gelegt haben.

Wenn wir irgendwo von einer „übergelenden Energiemenge“ reden, so ist das eben nur ein Ausdruck, den wir gebrauchen, um möglichst kurz die Beziehung zwischen den gleichzeitigen Zustandsänderungen zweier in Wechselwirkung stehender Körper auszusprechen. Je nachdem, welche Grösse wir darunter verstehen, haben wir betreffs der übergelenden Energiemenge verschiedenes auszusagen.

Lord Kelvin hat vor langer Zeit einmal die Frage erhoben, was denn im Falle der directen Wärmeleitung *aus der Arbeit werde*, die die Wärme sonst bei ihrem Fall (in einer Carnot'schen Maschine) leisten könne.¹⁾ Diese Frage, von der Mach sagt, dass sie in Anbetracht des Energieprincipes auch heute keine unberechtigte sei, können wir auf *zwei*erlei

1) Vgl. E. Mach, Die Principien der Wärmelehre p. 270. 1896.

Weise beantworten: entweder wir sagen, es geht „die Wärme“ im Gegensatz zum Carnot'schen Fall im *vollen* Betrage über, oder aber wir weisen darauf hin, dass zwar auch hier nur ein teilweiser Uebergang „der Wärme“ erfolge, dafür aber ferner auch hier thatsächlich eine Arbeitsleistung vorliege, wenn auch in anderer Form wie bei Carnot's Maschine, indem nämlich der Zustand des abgebenden und empfangenden Körpers sich noch in anderer als nur thermischer Hinsicht ändert, derart dass die Gesamtenergie eines jeden *wächst*. Bei dieser letzteren Auffassung braucht man also keinen Unterschied zwischen dem irreversibeln und dem reversibeln, durch eine Carnot'sche Maschine vermittelten, Uebergang, zu machen.

Wenn wir für die von einem Körper aufgenommene Wärmemenge die Darstellung

$$\delta Q = \vartheta dS + \omega \sigma^2 dt$$

wählen, so ergibt sich aus ihr auch ohne weiteres, wie ich früher schon ausgeführt habe, die *Clausius'sche Ungleichung*. Denn wenn wir die „Umgebung“ des Körpers ins Auge fassen, den Wärmespeicher, von dem er δQ empfängt, und auf diesen die mit einem Index a versehenen Grössen beziehen, so gilt neben $dS = -dS_a$:

$$-\delta Q = (\delta Q)_a = \vartheta_a dS_a + \omega_a \sigma^2 dt,$$

oder also

$$\delta Q = \vartheta_a dS - \omega_a \sigma^2 dt,$$

eine Formel, die als *der vollständige und bestimmte Ausdruck der Clausius'schen Ungleichung*

$$\delta Q < \vartheta_a dS$$

angesehen werden kann.

Das Ergebnis, dass nach unserer Anschauung δQ sich so genau dieser berühmten Formel entsprechend ergibt (auch mit ϑ_a , nicht ϑ , als Factor!), war für mich mit besondere Veranlassung, die Darstellung der thermischen Vorgänge in vollkommener Analogie mit anderen, z. B. den elektrischen, näher zu verfolgen.

Zu einer Darstellung der Wärmemenge δQ , die der Clausius'schen Ungleichung entspricht, kommen wir übrigens auch dann noch, wenn wir die bisher streng durchgeführte Analogie zwischen thermischen und andersartigen Vorgänge in *gewisser Beziehung* fallen lassen. Denken wir uns nämlich

einmal, dass diejenige Variable, die der Entropiestrom *nicht* umkehrbar, in stets gleichem Sinne, ändert, nicht einer *fremden* Zustandsseite angehört, sondern der thermischen selbst, d. h. nehmen wir an, dass die *Temperatur* des Körpers nicht nur umkehrbar durch Entropieaufnahme und Entropieabgabe geändert wird, sondern daneben stets noch eine Zunahme erfährt durch den Entropiestrom, unabhängig von dessen Richtung. Auch dann wird die Teiländerung der Gesamtenergie, die dem thermischen Vorgang entspricht, wird die „thermische Energiezufuhr“ darzustellen sein in der Form

$$dQ = \vartheta dS + \omega \sigma^2 dt$$

mit positivem ω , und es folgt die Clausius'sche Ungleichung. Freilich ist nun von einer „Energieumwandlung“ bei solchem thermischen Vorgang nicht mehr die Rede. Die Sache liegt dann so, wie es Mach einmal als einer möglichen Auffassung entsprechend ausdrückt¹⁾: „Elektrische Energie verwandelt sich durch den Widerstand in Wärme, Wärmeenergie aber wieder in Wärme.“

Es wird sich empfehlen, solche verschiedene Möglichkeiten nebeneinander im Auge zu behalten.

Die im vorstehenden besprochene Form der Energiegleichung und Darstellung der verschiedenen Energiegrößen haben wir gewonnen auf Grund ganz bestimmter Annahmen über die Art und Weise der Zustandsänderungen, die der betrachtete Körper durchmacht. Eben diese Annahmen stellen die Grundanschauung vom Wesen physikalischer Vorgänge dar, deren Ausbildung und Durchführung von mir versucht worden ist. Und diese Grundanschauung, die von der fast allgemein üblichen, meist stillschweigend angenommenen abweicht, ist es nun auch, die dazu führt, den Schluss auf eine Vermehrung der Entropie bei irreversibeln Vorgängen abzulehnen, wie wir denn den vorstehenden Betrachtungen auch schon die Annahme einer unbedingten Konstanz der Gesamtentropie eines abgeschlossenen Systems zu Grunde gelegt haben.

Wir sahen ja oben, dass dieser Schluss nur dann aufrecht zu erhalten ist, wenn man die Entropie ansieht und benutzt

1) E. Mach, Die Principien der Wärmelehre p. 337. Anm. 3. 1896.

als eine Grösse, die stets durch die jeweiligen Werte der anderen Zustandsvariablen, unter anderen der Temperatur, völlig bestimmt ist. Um näher nachzuweisen, dass das nach unserer Auffassung *nicht* der Fall ist, wollen wir zunächst den idealen Fall der umkehrbaren Vorgänge ins Auge fassen.

Es handle sich dabei um das Zusammenwirken thermischer Vorgänge mit irgend welchen andersartigen; dann beschreiben wir die Erscheinungen mit Hülfe der Zustandsvariablen ϑ und S sowie — für jene zweite Zustandsseite — J und M , derart dass wir zwei Gleichungen ansetzen zwischen je drei dieser vier Variablen, oder also, wenn wir speciell die Zustandsänderungen darstellen wollen, zwei lineare homogene Gleichungen zwischen je drei der Differentiale $d\vartheta$, dS , dJ , dM , deren Coefficienten im allgemeinen selbst Functionen der jeweils gewählten beiden Grundvariablen sein werden.

Wie steht es nun mit solcher Darstellung, über die im Falle *umkehrbarer* Vorgänge kein Streit bestehen kann, im allgemeineren Fall der *nicht umkehrbaren* Prozesse?

Entweder — und das ist der bisher fast durchgängig eingenommene Standpunkt — verfährt man so, dass die besprochenen Beziehungen auch weiter bestehen bleiben sollen: dann ist insbesondere auch jetzt noch S Function z. B. von ϑ und M ; und das, was uns an den nicht umkehrbaren Vorgängen als charakteristisch sofort in die Augen fällt, die stets im gleichen Sinne beobachteten *Temperatursteigerungen*, führt man ein als durch Specialgesetze bestimmt, die zu dem unveränderten Schema der Zustandsgleichungen hinzutreten. Handelt es sich z. B. um Joule'sche Wärme, so ist eben $d\vartheta$ positiv von gewisser Grösse und darnach richtet sich das Differential dS .

Oder aber, man *erweitert* die sonst genügende Darstellung; in die Beziehung zwischen den gleichzeitigen Differentialen $d\vartheta$, dS , dM treten noch neue Glieder ein: durch die thermische Verknüpfung des Körpers mit seiner Umgebung ist dS bestimmt, und damit ein Teil des beobachteten $d\vartheta$ gegeben, ein anderer Teil, gleichfalls umkehrbar, durch dM , das die Verknüpfung von Körper und Umgebung hinsichtlich der zweiten Zustandsseite darstellt, ein dritter Teil von $d\vartheta$ ist aber nun nicht umkehrbar, stets positiv, gegeben als proportional zu $(dM/dt)^2 dt$, z. B. $i^2 dt$ im früheren Falle.

Die beiden Anschauungsweisen unterscheiden sich also auch darin, dass man bei der erstgenannten, älteren, die Temperaturänderung $d\vartheta$ gewissermaassen als das unmittelbar gegebene, primäre, ansieht, wonach dann die Aenderung der anderen Variablen, dS , zu beurteilen ist, während dagegen bei der zu zweit dargelegten neueren Auffassung dS und dM die durch die Beziehung des Körpers zu seiner Umgebung festgelegten primären Grössen sind, nach denen sich $d\vartheta$ richtet. Es bezieht sich dann also dS nur auf den Wärmeübergang, nicht auch auf die sogenannte Wärmeentwicklung; letztere kommt *neben* ersterem *direct* zum Ausdruck in dem zu $(dM/dt)^2 dt$ proportionalen Glied von $d\vartheta$.

Diese Auffassung ist nun der Allgemeinheit wegen von mir noch dahin *erweitert*, dass $d\vartheta$, wie es *linear* von dS und dM abhängt, so auch *quadratisch* von *beiden*, nicht nur von dM allein, abhängen soll, und ferner erweitert in dem Sinne, dass ganz dasselbe wie für $d\vartheta$ auch für das Differential der anderen Intensität, dJ , gelten soll; damit ist auch das eingeführt, was wir oben annahmen, als wir dem Entropiestrom dS/dt bez. σ eine Wirkung im Sinne einer stets positiven Aenderung der fremden Intensität (J) zuschrieben.

Es haben also, um es zusammenzufassen, nach dieser Annahme die *beiden* Differentiale dS und dM *sowohl* einen *linearen* (umkehrbaren), *als auch* einen *quadratischen* (nicht umkehrbaren) „Einfluss“ auf die Aenderungen der *beiden* Intensitäten ϑ und J .

So kommen als allgemeiner Ausdruck der gegen die frühere abweichenden Anschauung die Zustandsgleichungen zu stande in der Form:

$$c_\vartheta d\vartheta = dS - g_{\vartheta, M} dM - \kappa_S \left(\frac{dS}{dt} \right)^2 dt + \gamma_{\vartheta, M} \left(\frac{dM}{dt} \right)^2 dt,$$

$$c_J dJ = dM - g_{J, S} dS - \kappa_M \left(\frac{dM}{dt} \right)^2 dt + \gamma_{J, S} \left(\frac{dS}{dt} \right)^2 dt,$$

wo die Factoren c , g , κ , γ besonders hohe Bedeutung haben werden, wenn wir sie als *Körperconstanten* ansehen können.

Dabei ist — ich möchte das besonders betonen —, diese Aneinanderreihung der verschiedenen Glieder keineswegs eine willkürlich-lose, sondern insofern gesetzmässig geregelt, als

zwischen den verschiedenen (constanten) Factoren feste Beziehungen bestehen:

Das Energiegesetz erfordert, dass

$$\frac{g_{\phi, M}}{c_{\phi}} = \frac{g_{J, S}}{c_J},$$

und wenn ferner die Eigentümlichkeit des Ohm'schen Gesetzes allgemein gelten soll, d. h. wenn, wie der elektrische Widerstand vom Potential des Körpers, so überhaupt jede Widerstandsgrösse von der *zugehörigen* Intensität *unabhängig* sein soll, so hat man die α in bestimmter Weise durch die anderen Factoren auszudrücken, wie ich das früher näher ausgeführt habe. Und damit ist die Zahl solcher Beziehungen vielleicht noch nicht einmal erschöpft, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz deutet z. B. auf eine Beziehung zwischen den beiden γ im Falle der Wechselwirkung zwischen Elektrizität und Wärme, und ganz entsprechenden Beziehungen würde man dann auch in anderen Fällen nachzugehen haben.

Dadurch, dass diese Gleichungen ein ganz allgemeines, in allen Fällen anwendbares Schema darstellen sollen, ist eine ganz bestimmte Grundlage gegeben, auf der es gilt, die Darstellung physikalischer Vorgänge aufzubauen. Wieweit die Durchführung dieser Aufgabe gediehen ist, lässt sich aus meinen bisherigen Arbeiten ansehen. Bei der Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen habe ich die nach obigem Schema gestalteten Grundgleichungen, die „Zustandsgleichungen“, noch um neue Glieder erweitert, die nämlich die *Producte* der beiden „Strömungen“ enthalten. Auch diese Glieder sind mit den übrigen noch enger zu verknüpfen dadurch, dass ihre (constanten) Factoren mit den anderen auf Grund einer allgemeinen Gesetzmässigkeit in Zusammenhang gebracht werden. Auf diese Frage, sowie auf die fernere, inwieweit etwa die Einführung dieser Productglieder leichte Aenderungen der früheren Schlüsse nötig macht, möchte ich später einmal eingehen.

Das eine sei übrigens hervorgehoben, dass ich eine Bestätigung meiner Grundanschauung viel eher von einer Prüfung ihrer *Folgerungen* an der Erfahrung erwarte, als von einer gliedweisen Prüfung der Grundgleichungen selbst, schon deshalb, weil es kaum möglich sein wird, die bei einer Heraus-

hebung einzelner Glieder sich ergebenden abstracten Verhältnisse auch nur einigermaassen genügend zu realisiren.

Zu wenig concret ist ja auch die im vorstehenden bei unseren principiellen Erörterungen angenommene Art und Weise der gegenseitigen Beeinflussung zweier Körper, die jeder in sich als *völlig homogen*, beide zusammen als System von *äusseren Einflüssen völlig unberührt* vorausgesetzt werden. Der Prüfung zugänglich ist der Fall, wo es sich um eine continuirliche Reihe von Volumenelementen handelt, für deren Zustandsänderungen die oben aufgestellten Gleichungen gelten sollen. So liefert z. B. die Behandlung der thermoelektrischen Erscheinungen — im weitesten Sinne — einen, wenn auch nur indirecten Beweis für die Brauchbarkeit unserer Annahme, dass ein Entropiestrom eine irreversible Potentialänderung erzeugt (gerade wie ein Elektrizitätsstrom eine irreversible Temperaturänderung), die für die ganze Potentialverteilung im durchströmten Körper mit von Einfluss ist. Nach dem, was ich früher über den Zusammenhang zwischen *Cohäsion* und Wärme ausgeführt habe, muss ferner in einem von Wärme durchströmten Körper auch eine irreversible Aenderung des *Härtegrades* eintreten, und infolgedessen eine Verteilung dieser Intensität im wärmeleitenden Körper, die erst durch Berücksichtigung der äusseren „mechanischen“ Einflüsse auf den Cohäsionszustand völlig bestimmt ist, gerade wie die Temperaturverteilung in einem elektrisch durchströmten Körper — und damit auch die Potentialverteilung — sich nach den äusseren thermischen Einflüssen richtet.¹⁾

Die enge Verknüpfung, die nach unserer Anschauung zwischen thermischen und anderen physikalischen Vorgängen besteht und sich in der eben wenigstens angedeuteten Weise auch bei der „blossenen“ Wärmeleitung äussert, bildet den eigentlichen Gegenstand, über den der zweite Hauptsatz der Thermodynamik Aussagen macht.

Wollen wir seinen Inhalt zum Schluss *möglichst allgemein* formuliren, so können wir nach dem oben ausgeführten das

1) Das neuerdings von F. Kohlrausch (Ann. d. Phys. 1. p. 132. 1900) behandelte Problem des stationären Temperaturzustandes in einem elektrisch geheizten Leiter.

in folgender Weise thun, wenn wir unter „aufgenommener Wärmemenge“ *stets* nur den Ausdruck $\oint dS$ verstehen:

Der Uebergang einer Wärmemenge zwischen zwei ungleich temperirten Körpern ist stets verbunden mit der Umwandlung einer Wärmemenge und einer fremden Energiemenge ineinander.

Einen solchen Vorgang können wir, freilich nur unter idealen Verhältnissen, *umkehrbar* sich abspielen lassen in einem (Carnot'schen) Kreisprocess eines dritten vermittelnden, Körpers, derart, dass sowohl ein „Fallen“ mit Verlust an übergehender Wärmemenge, als auch ein „Steigen“ mit Gewinn an solcher eintreten kann.

Ein entsprechender Process geht unter den natürlichen Verhältnissen *nicht* umkehrbar nur in dem einen Sinne eines Fallens unter Verlust an Wärme zu Gunsten einer fremden Energieart vor sich.

Leipzig, 30. März 1901.

(Eingegangen 31. März 1901.)

4. Ueber Atom- und Molecularräume¹⁾; von J. Traube.

1. Das Volumen der Flüssigkeiten beim Siedepunkte.

Die gesetzmässigen Beziehungen, welche für die Molecularräume von Verbindungen bei den normalen Siedepunkten bestehen, wurden bekanntlich zuerst von Hermann Kopp erkannt und in einer Gleichung zusammengefasst:

$$V_m = \sum V_a,$$

in Worten: Das Molecularvolumen einer Verbindung (der Quotient aus Moleculargewicht und Dichte) ist gleich der Summe der Atomvolumina. Die Berechnung dieser Atomvolumina erfolgte durch einen Vergleich der Volumina verwandter Verbindungen von bestimmten Unterschieden in der Zusammensetzung. Indessen erkannte bereits Kopp, dass obige Gleichung eine Regel darstelle, welche häufig nur in grober Annäherung den Beobachtungen entspreche.

Die Arbeiten zahlreicher Nachfolger Kopp's auf diesem Gebiete haben nichts wesentlich Neues erbracht. Zu erwähnen sind indessen die Arbeiten Schröder's, welcher fast gleichzeitig mit Kopp die Volumina flüssiger und fester Stoffe bestimmte, und zu dem Ergebnisse gelangte, dass die Atomvolumina der Elemente, aus denen sich das Molecularvolumen einer Verbindung additiv zusammensetzt, in multiplen Verhältnissen zu einander stehen. Ob in dieser Annahme ein richtiger Kern enthalten ist, ist auch heute noch nicht entschieden.

2. Das Volumen der Flüssigkeiten bei 0° C.

Horstmann²⁾ hat zuerst die Volumina flüssiger Verbindungen bei *gleicher* Temperatur, und zwar bei 0°, auf einander bezogen. Von der Annahme ausgehend, dass auch alsdann das Molecularvolumen sich additiv aus der Summe

1) Frühere Mittheilungen hierüber vgl. Wied. Ann. **61**. p. 380—390, p. 391—396 u. p. 396—400. 1897; ferner Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. **4**. p. 1. 1899.

2) A. Horstmann, Graham-Otto-Landolt's Lehrb. f. Chem. **1**. p. 354. 1895.

von Atomräumen berechnen lasse, erzielte er zwar in manchen Fällen eine bessere Uebereinstimmung von Beobachtung und Berechnung als Kopp, indessen ergaben sich gewisse Schwierigkeiten, deren Beseitigung Horstmann nicht gelang. Während z. B. das Molecularvolumen eines Kohlenwasserstoffs von der Formel C_nH_{2n} bei den Siedepunkten annähernd gleich ist n mal dem Volumenzuwachs, welcher einer CH_2 -Gruppe entspricht, erwies sich das Molecularvolumen bei 0° bei allen diesen Kohlenwasserstoffen um etwa 25 Einheiten grösser als jener n fache Volumenzuwachs.¹⁾

Diese ominöse Zahl von im Mittel 25 Einheiten kehrt an verschiedenen Stellen von Horstmann's Berechnungen wieder²⁾, ohne dass Horstmann jener Zahl eine befriedigende Deutung zu geben wusste.

Diese Schwierigkeiten verschwinden jedoch sogleich, wenn man, wie dies von mir³⁾ zuerst geschehen ist, die Volumenverhältnisse der Stoffe bei gleichen Temperaturen durch eine Gleichung darstellt:

$$V_m = \Sigma V_a + \Phi.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von Kopp's Gleichung durch die Grösse Φ , das „molecularre Covolumen“, welches ich vom Standpunkte der kinetischen Hypothese aus als den Raum gedeutet habe, welcher den Atomen für ihre fortschreitende Bewegung zur Verfügung steht. Weiter unten wird sich zeigen, dass zwischen der Gleichung von H. Kopp und derjenigen von mir kein Widerspruch besteht.

Die Gleichung $V_m = \Sigma V_a + \Phi$ gilt, wie ich gezeigt habe, sowohl für homogene Verbindungen (Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe), wie für Lösungen und Mischungen. Die Atomvolumina erfahren bei den Vorgängen der Erstarrung sowie der Lösung keine oder nur sekundäre Aenderungen, sodass die Contractionen und Dilatationen, welche bei jenen Vorgängen, wie auch bei chemischen Reactionen eintreten, fast ausschliesslich auf die Aenderung der Grösse Φ zurückzuführen sind.

1) Vgl. A. Horstmann, l. c. p. 421.

2) l. c. p. 402 u. 423.

3) J. Traube, Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. 4. p. 1. 1899.

Indessen sind die von mir in ähnlicher Weise wie von Kopp, jedoch aus verdünnten Lösungen berechneten Atomvolumina keineswegs Constanten, welche von der Natur der Stoffe unabhängig sind. *Das Atomvolumen eines Elementes ändert sich vielmehr von Stoff zu Stoff; es ist um so kleiner, je grösser die Anziehung zu den benachbarten Atomen ist.* Aus diesem Grunde hat beispielsweise derjenige Sauerstoff, welcher direct mit Wasserstoff verbunden ist, ein kleineres Volumen, als der mit Methyl verbundene Sauerstoff, und dieser wiederum ein kleineres Volumen, als der Sauerstoff, welcher mit Aethyl, Propyl etc. in Verbindung steht. Die von mir an anderer Stelle mitgetheilten Atomvolumina sind daher nur als *Mittelwerte* aufzufassen, mit denen man in ähnlicher Weise rechnen kann, wie in der kinetischen Gastheorie mit den Mittelwerten der Geschwindigkeiten.

Die ΣV_a ist nun nichts anderes, als die Grösse b von van der Waals.

Wenngleich dieser Nachweis schon früher von mir¹⁾ geführt wurde durch directen Vergleich der von mir berechneten Werte ΣV_a mit den Werten des kritischen Volumens $b = v_k/3$, so wird doch eine weitere Bestätigung jener Annahme um so weniger überflüssig sein, als der frühere Nachweis wegen der erheblichen, nur ungenau bekannten Temperaturcoefficienten von b mit grösseren Fehlern behaftet war.

Lewis²⁾ hat an einigen Beispielen gezeigt, dass man aus den Volumenwerten einer Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen mit Hülfe der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

die Grössen a und b berechnen kann. Unter Verwertung des Beobachtungsmateriales, welches uns durch die vortrefflichen Arbeiten von Young³⁾ zur Verfügung steht, habe ich diese

1) J. Traube, Wied. Ann. 61. p. 383. 1897.

2) P. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 382. 1900.

3) S. Young, Phil. Trans. 176. p. 123. 1886; 178. p. 57. 1887; 180. p. 137. 1889; Journ. Chem. Soc. 55. p. 486. 1889; 59. p. 125. 1891; 63. p. 1191. 1893; 67. p. 1071. 1895; 71. p. 446. 1897; 73. p. 675. 1898; 75. p. 873. 1899; 77. p. 145 u. 1128. 1900; ferner Phil. Mag. dieselben Jahrgänge.

Berechnung in grösserem Maassstabe durchgeführt. Die Grössen a und b sind, wie dies schon früher von mir festgestellt wurde, mit der Temperatur veränderlich. Ich beschränke mich darauf, in folgender Tabelle unter b_{273} die Werte b für 0°C. wiederzugeben, welche auf diesem Wege aus mehreren Volumenwerten in der Nähe von 0° berechnet wurden.

Unter ΣV_a in Columne VIII sind daneben gestellt die von mir für eine Temperatur von 0° berechneten Summen der Atomräume.

In Columne IX finden sich Werte b_{273} , welche nach einer von van't Hoff¹⁾ auf Grund des Satzes von der geraden Mittelnie abgeleiteten Gleichung berechnet wurden. Diese Gleichung lautet:

$$b_{273} = v_{273} - \frac{273 v_{273}}{T_k}.$$

v_{273} ist das Molecularvolumen bei 0°C. und T_k die kritische Temperatur.

Die Werte b in Columne VII, VIII und IX weichen zum Teil erheblich voneinander ab. Wir wollen nicht eingehend entscheiden, welche Werte am zuverlässigsten sind.

Die Gleichung

$$b_{273} = v_{273} - \frac{273 v_{273}}{T_k}$$

gilt nur mit erheblichen Einschränkungen.²⁾

Die Werte ΣV_a sind gleichfalls zum Teil mit nicht unerheblichen Fehlern behaftet, zumal es sich, wie bereits erwähnt wurde, hier nur um Mittelwerte handelt.

Aber auch gegen die nach van der Waals' Gleichung berechneten Werte ist der Einwand zu erheben, dass jene Gleichung keineswegs streng gültig ist, und insbesondere für associirte Flüssigkeiten nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt.

Somit kann es uns nicht wundern, dass die Abweichungen in einigen Fällen 10 bis 12 Proc. betragen.

Wir dürfen aber folgern, dass in *erster Annäherung* $\Sigma V_a = b$ ist.

1) J. H. van't Hoff, Vorles. über theor. u. phys. Chem. 3. p. 30. 1900.

2) l. c.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
	T_b	σ_b	b_b	σ_b Gulth.	σ_b Berth.	σ_{vis}	b_{vis}	ΣV_{vis}^{vis}	$\sigma_{vis} - \frac{270 \sigma_{vis}}{T_b}$	$M R$	b_b $M R$	V_b V_b	σ_b σ_b
n-Pentan	470,2	309,9	103,3	—	80,5	112,4	86,9	86,1	(79,8)	25,32	4,08	3,76	3,85
Isopentan	460,8	306,5	102,2	—	81,3	112,8	87,5	86,1	(80,1)	25,32	4,08	3,78	3,77
n-Hexan	507,8	366,3	122,1	96,1	94,8	127,1	101,1	102,1	(98,0)	29,70	4,11	3,88	3,86
Diisopropyl	500,4	356,0	118,7	—	—	126,3	100,5	102,1	(91,8)	—	—	3,74	—
n-Heptan	559,9	423,7	141,9	—	106,1	142,5	114,5	118,1	(106,5)	—	—	3,86	4,01
n-Octan	569,2	488,9	163,0	123,5	—	128,5	128,1	134,1	(120,8)	38,96	4,18	3,86	3,96
Diisobutyl	549,8	480,8	160,3	—	—	160,2	129,1	134,1	(120,4)	—	—	3,81	—
Hexamethylen	553,0	306,7	102,2	—	—	—	84,8	82,8	79,2	—	—	3,71	—
Benzol	561,5	256,3	85,4	66,4	66,3	86,5	70,3	64,5	65,5	23,93	3,29	3,75	3,86
Fluorbenzol	559,56	270,3	90,1	70,6	70,6	91,5	74,1	66,7	69,2	—	—	3,79	3,83
Chlorbenzol	633,0	306,4	102,1	79,5	78,5	99,5	82,8	74,8	78,0	30,90	3,80	3,78	3,88
Brombenzol	670,0	322,4	107,5	—	82,2	102,3	87,1	78,9	81,9	33,76	3,18	3,80	3,92
Jodbenzol	721,0	348,4	116,1	90,4	89,2	109,3	93,5	82,6	88,8	—	—	3,78	3,88
Kohlenstofftetrachlorid	556,15	276,0	92,0	72,7	72,2	94,0	75,7	71,9	70,9	26,40	3,48	3,67	3,91
Zinntrichlorid	591,7	347,3	115,8	87,0	87,8	113,8	91,8	—	87,5	—	—	3,74	3,97
Äthyläther	467,4	280,7	93,6	72,6	71,7	100,6	78,1	75,5	71,2	22,31	4,19	3,81	3,89
Methylformiat	487,0	171,8	57,3	45,3	—	60,5	47,4	43,0	43,6	—	—	3,93	3,79
Methylacetat	506,7	227,4	75,8	57,8	—	57,8	61,8	59,0	56,6	18,03	4,80	3,64	3,93
Äthylformiat	508,3	229,1	76,4	58,4	—	58,4	61,9	59,0	57,4	17,93	4,26	3,88	3,92
Äthylacetat	523,1	285,8	95,3	72,8	—	72,8	76,8	75,0	71,3	22,14	4,30	3,94	3,92
Methylpropionat	530,4	252,0	94,0	70,4	—	70,4	—	75,0	—	22,41	4,15	3,90	4,00
Methylalkohol	513,0	118,0	39,3	29,8	—	39,5	33,0	24,4	29,0	8,16	4,81	4,55	3,96
Äthylalkohol	516,1	166,9	55,6	44,9	—	57,1	46,7	40,4	42,0	12,71	4,37	4,02	3,72
Propylalkohol	536,7	217,6	72,5	58,1	—	73,8	60,8	56,4	54,7	17,42	4,16	4,00	3,74
Essigsäure	594,6	170,4	56,8	43,8	—	56,1	46,4	37,8	43,2	12,93	4,39	4,39	3,89

Nunmehr wird das moleculare Covolumen $\Phi = v - b$, und den inneren Druck $K = a/v^2$ einer Flüssigkeit berechnet man in einfachster Weise, indem man das moleculare Covolumen (gleich annähernd dem Molecularvolumen) des Gases bei der Temperatur T durch das moleculare Covolumen der Flüssigkeit bei derselben Temperatur dividirt. Es ist somit

$$K_{273} = 22380 / \Phi_{273} \text{ Atm.},$$

wenn Φ_{273} das in Cubikcentimetern gemessene moleculare Covolumen der Flüssigkeit bei 273° ist. Die aus den so berechneten Drucken K berechneten Werte a stimmen mit den aus kritischen Grössen abgeleiteten Werten a meist genügend überein, wie dies früher von mir¹⁾ gezeigt wurde.

In meinen früheren Mittheilungen²⁾ habe ich es für wahrscheinlich erklärt, dass der Satz von Avogadro auch für Flüssigkeiten gültig sei, dass demnach das moleculare Covolumen der Flüssigkeiten bei Berücksichtigung ihres Assoziationsgrades für gleiche Temperaturen gleich gross sei. Diese Annahme würde natürlich erfordern, dass der innere Druck K der (nicht associirten) Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur ebenfalls gleich gross wäre.

Veranlasst wurde ich zu jener Annahme zunächst durch eingehende Untersuchungen der Volumenverhältnisse wässriger Lösungen. Das „moleculare Lösungsvolumen“ des gelösten Stoffes (gleich Volumen der Lösung minus Volumen des Lösungsmittels) konnte auch gleich gesetzt werden einer Summe von Atomräumen, vermehrt um das moleculare Covolumen, und für dieses moleculare Covolumen ergab sich bei Berücksichtigung der Ionisation für die verschiedenartigsten Stoffe ein Wert, welcher sich selten um mehr als 2—3 Proc. von 12,4 ccm bei 15° entfernt. Für wässrige Lösungen gilt demnach, wenn auch nur *annäherungsweise*, der Satz von Avogadro, und die einfache Methode der Moleculargewichtsbestimmung, zu welcher die Gleichheit des Covolumens führte, entbehrt nicht einer theoretischen Begründung.

1) J. Traube, Wied. Ann 61. p. 384. 1897.

2) J. Traube, Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. 4. p. 298. 1899.

Bei *homogenen* Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Aber wenn man zunächst nur die nicht associierten Flüssigkeiten in Betracht zog, wie Kohlenwasserstoffe, Aether, Säureester, Säureanhydride, Amine etc., so berechnete sich bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Atomräume¹⁾ ein moleculares Covolumen, welches bei 15° in der Nähe von 25 ccm lag, jener Zahl, welche Horstmann bei seinen Rechnungen mehrfach begegnet war, ohne dass er dieselbe in befriedigender Weise zu deuten wusste. Für associierte Flüssigkeiten, insbesondere Hydroxylverbindungen, lag das moleculaire Covolumen innerhalb der Grenzen 9 und 25 ccm. Unter der Annahme, dass auch hier das moleculaire Covolumen eines complexen Molecüls gleich etwa 25 ccm bei 15° sei, wurden von mir die Associationsfactoren²⁾ berechnet, welche soweit mit denen von Ramsay und Shields u. a. übereinstimmen, dass auch diese associierten Flüssigkeiten bei Berücksichtigung des Associationsgrades keineswegs gegen die Gültigkeit des Satzes von Avogadro zu sprechen schienen.

Wenn man indessen mit Hülfe der Werte v_{273} in Columnne VI und b_{273} in Columnne VII die Werte $\Phi = v - b$ berechnet, so erkennt man, dass für homogene, nicht associierte Flüssigkeiten das moleculaire Covolumen vielfach so verschieden ist, dass der Satz von Avogadro keineswegs allgemein gelten könnte.

Dennoch spricht eine von Kamerlingh Onnes³⁾, Lewis⁴⁾ und Nernst⁵⁾ kinetisch und auch thermodynamisch begründete Gleichung sehr dafür, dass der Satz von Avogadro wenigstens in roher Annäherung für homogene Flüssigkeiten gültig ist.

Diese Gleichung lautet:

$$\lambda = RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}.$$

1) Es muss hier indessen zugegeben werden, dass die Berechnung der Atomräume, namentlich für Halogenverbindungen, sowie ferner der Ringdecrementen nicht einwandfrei ist.

2) Die bisher befolgte Berechnung der Associationsfactoren bedarf der Aenderung. Offenbar ist (vgl. Muller, Chem.-Zeitg. 19. Mai 1900), wenn 25,9 das normale moleculaire Covolumen bei 15° ist, und Φ das gefundene, bei Gültigkeit des Satzes von Avogadro der Associationsfactor $\alpha = 25,9 / \Phi$.

3) Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. 30. p. 101. 1897.

4) P. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 384. 1900.

5) W. Nernst, Theor. Chem. 3. p. 236. 1900.

Es ist λ die moleculare Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur T , R ist die Gasconstante, b die Grösse von van der Waals, v_2 das Volumen im Dampfzustande, v_1 im Flüssigkeitszustande bei der Siedetemperatur.

Dass diese Gleichung bis auf einen constanten Factor den Thatsachen entspricht, zeigt folgende Zusammenstellung von $\lambda_{\text{ber.}}$ und $\lambda_{\text{beob.}}$ in Calorien.

	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}} / \lambda_{\text{beob.}}$	
Aethyläther	4200	6600	0,64	Lewis
Methylformiat	4500	6900	0,65	"
Methylpropionat	4800	7400	0,65	"
Benzol	4800	7200	0,66	"
Fluorbenzol	4670	7270	0,64	Traube ¹⁾
Chlorbenzol	5620	8100	0,69	"
Brombenzol	6040	8600	0,70	"
Jodbenzol	6390	9760	0,65	"
Isopentan	3980	6000	0,66	"
Sauerstoff	1170	1610	0,72	"

Es ist somit die nach obiger Gleichung berechnete Verdampfungswärme gleich angenähert $\frac{2}{3}$ der beobachteten Verdampfungswärme. Dass dieser Factor wahrscheinlich auf die Vernachlässigung eines Gliedes der Gleichung zurückzuführen ist, welches auf den Unterschied der specifischen Wärmen von Dampf und Flüssigkeit Bezug nimmt, hat Lewis gezeigt.

Nach Trouton's Satze ist nun für nicht associirte Flüssigkeiten $\lambda / R T = \text{const.}$; folglich ist das Covolumen des Dampfes $v_2 - b$ dem Covolumen der Flüssigkeit $v_1 - b$ beim Siedepunkte proportional. *Bei gleicher Temperatur können somit die molecularen Covolumina der Flüssigkeiten nicht mehr verschieden sein, als diejenigen des Dampfes; der Satz von Avogadro würde somit für homogene Flüssigkeiten, wenn auch nur in roher Annäherung, gelten.²⁾*

1) Die Dampf- und Flüssigkeitsvolumina, sowie Siedetemperaturen wurden von mir für die ersten fünf Verbindungen den Arbeiten von Young entlehnt, die Verdampfungswärme $\lambda_{\text{beob.}}$ wurde in einigen Fällen aus dp/dT (vgl. S. Young) nach der Gleichung von Clausius berechnet. Der Sauerstoff enthielt 7 Proc. Stickstoff (vgl. Ann. d. Phys. 1. p. 272. 1900).

2) Ich hoffe, auf diese wichtige Frage später nochmals zurückzukommen. Vorläufig muss es daher unentschieden bleiben, ob die früher

3. Das Flüssigkeitsvolumen bei der kritischen Temperatur und bei übereinstimmenden Temperaturen.

In Columne II der Tabelle p. 552 finden sich die nach dem Satze der geraden Mittellinie von Caillietet und Mathias berechneten kritischen Volumina der von Young¹⁾ untersuchten Verbindungen; in Columne III die Werte $v_k/3 = b_k$.

Da bei 0° C. die Gleichung gilt $v_{273} = b_{273} + \Phi$, bei der kritischen Temperatur $v_k = 3 b_k$, so ist zu folgern, dass bei der kritischen Temperatur und bei übereinstimmenden Temperaturen die Atomvolumina b und das moleculare Covolumen im multiplen Verhältnisse zu einander stehen. Bei der kritischen Temperatur ist das moleculare Covolumen, der Raum für den freien Aether²⁾ doppelt so gross, als der „Kernraum“ der Atome (der von der Materie wirklich eingenommene Raum), vermehrt um den Raum für den gebundenen Aether.

Ich bin mir bewusst, dass mein Schluss nicht hypothesenfrei ist, und könnte mir denken, dass auch eine Volumentheorie durchführbar wäre, welche die Begriffe b und Φ nicht als gesonderte Volumengrössen betrachtet. Zur Zeit scheint mir aber in Anlehnung an van der Waals' Gleichung die strenge Scheidung beider Volumenbegriffe weitaus am aussichtsvollsten, und demgemäss erscheint es mir einstweilen geboten, auch bei der kritischen Temperatur die gesonderte Existenz eines molecularen Covolumens anzunehmen. Mit der Aetherhypothese vom gebundenen und freien Aether würde diese Volumentheorie in gutem Einklang stehen.

Nach Guldberg³⁾ kann man die normalen Siedetemperaturen in roher Annäherung als übereinstimmende Temperaturen bezeichnen. Es folgt hieraus, dass das moleculare Covolumen auch bei den Siedepunkten den Grössen b und den Gesamträumen angenähert proportional ist.

von mir gegebenen Methoden der Moleculargewichtsbestimmung, insoweit dieselben sich auf *homogene* Flüssigkeiten beziehen, theoretisch begründet sind, oder nur empirische Bedeutung haben.

1) Es sei hervorgehoben, dass das Moleculargewicht stets von Young auf $H = 1$ bezogen wurde.

2) J. Traube, Ahrens' Samml. chem. u. techn. Vortr. 4. p. 73. 1899.

3) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 5. p. 375. 1890.

Somit stehen die Ergebnisse der Arbeiten von Kopp in bestem Einklang mit den Ergebnissen von mir. Auch bei den normalen Siedepunkten gilt die Gleichung $V_m = \Sigma V_a + \Phi$; nur ist die Grösse Φ der ΣV_a proportional, und daher von Kopp übersehen worden.

Das Wärmeausdehnungsgesetz, wie sich dasselbe schon aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände ergibt, lautet hiernach:

Beim Uebergang von einer übereinstimmenden Temperatur zu einer zweiten sind die Ausdehnungskoeffizienten sämtlicher Flüssigkeiten gleich gross.

Nach van der Waals ist b_k gleich dem 4fachen Kernvolumen der Atome. Nach den Theorien von Clausius und Mossotti ist die Molecularrefraction

$$\frac{M}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$$

ein ungefähres Maass dieses Kernvolumens, sofern man unter μ den Brechungsindex für unendlich lange Wellen versteht.

Diese Theorie würde indessen gar nicht mit den Beobachtungen in Einklang stehen, wenn man für μ etwa die Dielektritätsconstante oder den Brechungsindex für elektrische Wellen von grossen Amplituden einführen wollte. Offenbar sind diese Grössen in vielen Fällen, bei Hydroxylverbindungen etc., kein reines Maass des Volumens, da besondere Absorptionen die Dielektritätsconstante anormal vergrössern. Viel geeigneter ist jedenfalls zur Prüfung der Theorien von van der Waals sowie Clausius-Mossotti, Cauchy's Constante A oder der optische Brechungsindex.

In Columne X der Tabelle p. 552 finden sich die aus Brühl's Arbeiten entlehnten Molecularrefractionen

$$\frac{M}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$$

bei 20° bezogen auf die Wasserstofflinie α . Da die Molecularrefraction für Gase und Flüssigkeiten innerhalb eines sehr weiten Temperaturbereiches nahezu gleich gross ist, so darf man annehmen, dass auch bei der kritischen Temperatur jene Grösse annähernd denselben Wert hat wie für 20°. Es finden sich nun in Columne XI die Quotienten aus b_k und den Werten der Molecularrefraction.

Diese Quotienten sind sehr interessant. Dieselben sind zwar keineswegs constant, aber wenn man von den stark associirten Verbindungen, wie Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure absieht, so erkennt man, dass für die C, H, O-haltigen Verbindungen der Fettreihe die Grösse b_k annähernd gleich ist dem 4fachen Kernvolumen.

Die Forderung der Theorien von van der Waals sowie von Clausius-Mosotti zeigt sich daher bei zahlreichen Verbindungen erfüllt, indem ich bemerken möchte, dass nicht nur bei den in der Tabelle erwähnten Kohlenwasserstoffen, Aethern und Estern, sondern auch bei zahlreichen anderen Verbindungen b_k/MR angenähert gleich 4 ist.

Eine bemerkenswerte Ausnahme bilden aber ausser Kohlenstofftetrachlorid die Benzolverbindungen. Der geringere Proportionalitätsfactor scheint hier in irgend welchem causalen Zusammenhange zu den im Benzol vermuteten drei „Doppelbindungen“ zu stehen, insofern schon aus früheren Arbeiten¹⁾ von mir folgt, dass auch Verbindungen mit weniger Doppelbindungen sich in dieser Beziehung anormal verhalten.

Aus all diesen Betrachtungen folgt, dass es zweckmässig ist, bei den Flüssigkeiten wie bei den Gasen nicht zwei, sondern drei verschiedene Volumenbegriffe zu unterscheiden, nämlich:

1. Das Kernvolumen;

2. Die Constante b , welche veränderlicher ist als das Kernvolumen, demselben aber in vielen Fällen proportional gesetzt werden kann. Der früher von mir gebrauchte Ausdruck: „Schwingungsvolumen“ ist nicht recht passend, und daher besser zu vermeiden.

3. Das moleculare Covolumen.²⁾

Vielleicht ist es auch nicht unzweckmässig, neben dem Kernvolumen ein atomares und moleculares Covolumen zu unterscheiden, die Aetherhülle nach Clausius, oder den Raum für den gebundenen Aether, bez. den Raum für den freien Aether.

Erst durch die Einführung jener drei Volumenbegriffe in die Volumenlehre der Flüssigkeiten wird die volle Analogie zwischen Gas- und Flüssigkeitszustand herbeigeführt. Solange man bei den

1) J. Traube, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 30. p. 2740. 1897.

2) Zuweilen wird die Constante b als das Covolumen bezeichnet. Es wäre wünschenswert, dass man allgemein nur die Grösse $v-b$ mit diesem Ausdrucke belegt.

Gasen zwischen der Constante b und dem Covolumen unterscheidet, wird man auch bei den Flüssigkeiten denselben Unterschied machen müssen. Man darf daher das moleculare Covolumen auch dort nicht ausser acht lassen, wo, wie bei den kritischen sowie übereinstimmenden Temperaturen, zwischen molecularem Covolumen und Atomräumen multiple Verhältnisse bestehen. Diese multiplen Verhältnisse zwischen den verschiedenen Raumgrössen¹⁾ sind allerdings in hohem Grade beachtenswert, und verdienen bei allen Betrachtungen über Natur und Verwandtschaft der Materie die ernsteste Berücksichtigung.

4. Der kritische Zustand und das Verhältniss von Gas- und Flüssigkeitsdichte.

De Heen²⁾, Battelli³⁾ und Galitzine⁴⁾ u. a. haben eine Reihe interessanter Beobachtungen gemacht, welche mit der üblichen Definition der kritischen Temperatur als Temperatur gleicher Gas- und Flüssigkeitsdichte nicht recht in Einklang zu bringen sind. So hat u. a. Galitzine durch Bestimmung des Brechungsindex gezeigt, dass die Dichte des in einem Röhrchen eingeschlossenen Aetherdampfes nach völligem Verschwinden des Meniscus in regelmässiger Weise und ganz erheblichem Grade vom unteren zum oberen Ende des Rohres abnimmt. Da die Wirkung der Schwere nicht ausreicht, um diese und ähnliche Anomalien zu erklären, so schliesst Galitzine und ebenso de Heen, dass bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur ein Stoff — bei demselben Drucke und derselben Temperatur — verschiedene Dichten haben könne, und dass der flüssige Zustand noch oberhalb der kritischen Temperatur fort dauern könne.

Die betreffenden Forscher sind der Ansicht, dass diese Dichteanomalien auf den allmählichen Zerfall complexerer

1) Vgl. auch Schröder's Annahme p. 548; ferner C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 5. p. 378. 1890; J. Traube, Raum der Atome, l. c. p. 11.

2) de Heen, Les Légendes du point critique bei La Meuse, Lüttich 1901; Bull. Akad. roy. Belg. (3) 24. p. 96 u. 282. 1892; Zeitschr. compr. Gase Nr. 7, 8 u. 9. 1898.

3) A. Battelli, Ann. Chim. et Phys. (6) 29. p. 400. 1893.

4) B. Galitzine, Rapport du Congrès International de Physique Paris 1. p. 668. 1900; auch Wied. Ann. 50. p. 520. 1893.

Flüssigkeitsmoleculë zu einfacheren Gasmoleculën zurückzuführen seien. Da diese Ansicht aber mit vielfachen neueren Forschungen in Widerspruch steht, so wollen wir versuchen, ob sich nicht eine andere Deutung für die sehr beachtenswerten Beobachtungen der genannten Forscher finden lässt.

In der folgenden Tabelle habe ich für mehrere Stoffe bei der Temperatur t° C. aus den von Young gegebenen Flüssigkeitsdichten nach van der Waals' Gleichung die Constante b auf ein Gasmolecul bezogen berechnet.

	Kohlen- stofftetra- chlorid	Zinn-tetra- chlorid	Isopentan	Aethyl- äther	Methyl- alkohol
t	b	b	b	b	b
5°	75,7	91,8	87,5	78,1	—
35	76,9	93,9	88,5	—	32,6
65	77,8	95,1	90,2	80,6	32,9
105	78,9	96,9	92,2	81,4	32,5
155	81,8	—	97,8	88,0	33,0
205	83,4	101,3	—	—	34,7
255	90,1	106,4	—	—	—
275	100,7	109,6	—	—	—

Charakteristisch für alle Stoffe ist die starke Zunahme von b in der Nähe der kritischen Temperatur.

Ist nun bei der kritischen Temperatur Gas und Flüssigkeitsdichte gleich gross, so müssten wir auch annehmen, dass die Grösse b beim Uebergange von Flüssigkeit in den Gaszustand sich nicht ändert.

Diese Annahme, welche durch den obigen Curvenverlauf schon einigermaassen in Frage gestellt wird, ist jedenfalls aus folgenden Gründen unzutreffend.

Heilborn¹⁾ berechnet für Wasserstoff aus den Abweichungen von den idealen Gasgesetzen

$$b_{\text{Gas}} = 0,0005244.$$

Wird der Refractionswert

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = 0,0000938$$

1) P. Heilborn, Phil. Mag. (5) 34. p. 459. 1892; vgl. auch S. Young, Journ. Chem. Soc. 71. p. 452. 1897 und Phil. Mag. 50. p. 295. 1900. In meiner früheren Mitteilung Wied. Ann. 61. p. 385. 1897 waren mir die bez. Bemerkungen von Heilborn und Young entgangen.

gesetzt, so wird

$$b / \frac{\mu^3 - 1}{\mu^3 + 2} = 5,69.$$

Für Aethylengas bei 100° ist

$$b_{\text{Gas}} = 0,00254$$

und

$$\frac{\mu^3 - 1}{\mu^3 + 2} = 0,000467$$

und somit

$$b / \frac{\mu^3 - 1}{\mu^3 + 2} = 5,62.$$

Der Mittelwert von 5,69 und 5,62 ist $5,655 = 4\sqrt{2}$. Diese That-
sache steht im Einklang mit der Annahme von Clausius,
denn, wie O. E. Meyer¹⁾ hervorhebt, ist nach Clausius
 b_{Gas} nicht das 4fache, sondern das $4\sqrt{2}$ fache des Kern-
volumens.

Nach der Tabelle p. 552, Columne XI ist aber b_k für
den flüssigen Zustand (von weniger stark associirten Stoffen
abgesehen) höchstens gleich dem 4 bis 4,2fachen Kernvolumen.

Hieraus folgt, dass b für Gase im Verhältnis $\sqrt{2}:1$ grösser
ist, als der Wert b_k für den flüssigen Zustand. Da es nun
kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass die Aenderung
vom b_{Gas}/b_n in der Nähe der kritischen Temperatur bez. der
Siedetemperaturen stattfinden muss, so erhalten hiermit die
Beobachtungen von de Heen, Battelli, Galitzine u. a. eine
Begründung und Bestätigung. Nach Galitzine²⁾ beträgt für
Aether der Dichteunterschied bei 194,06°, d. h. eben oberhalb
der kritischen Temperatur, gleich 35,5 Proc. der Gesamtdichte.
Diese Zahl fällt nahe zusammen mit dem von mir aus dem Factor
 $\sqrt{2} = 1,42$ berechneten Dichteunterschiede von etwa 30 Proc. der
Gasdichte.

Auch die folgenden That-sachen stehen mit obiger Auf-
fassung des kritischen Zustandes in Einklang.

Nach van der Waals' Theorie müsste bekanntlich der
Quotient aus der nach den idealen Gasgesetzen für die kritische
Temperatur berechneten Dichte, sowie der für diese Temperatur

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase 1. p. 229. 1877.

2) B. Galitzine, l. c. p. 679.

beobachteten Dichte allgemein $\frac{4}{3} = 2,67$ sein. Nach Young's Feststellungen ist derselbe aber nicht 2,67, sondern für alle (nicht associirten) Stoffe im Mittel gleich 3,765, wie Columnne XII, Tabelle p. 552 zeigt. Es ist aber $2,67 \sqrt{2} = 3,775$.

Von den beiden bekannten Gleichungen von van der Waals

$$b_{\text{Gas}} = \frac{v_k}{3} \quad \text{und} \quad b_{\text{Gas}} = \frac{T_k}{8 \cdot 273 p_k}$$

stimmt nur die letztere Gleichung mit den Beobachtungen überein, erstere dagegen nur dann¹⁾, wenn man $v_k/3$ mit $\sqrt{2}$ multiplicirt.

All diesen Schwierigkeiten entgeht man durch die Annahme, dass b beim Uebergange von Flüssigkeiten zum Gaszustande eine Zunahme im Verhältnisse $1:\sqrt{2}$ erfährt. Hierdurch finden die Beobachtungen von de Heen, Battelli, Galitzine u. a. eine Deutung. van der Waals' Theorie erleidet keine Einbusse in Bezug auf ihren Wert, im Gegentheil, scheint es doch, dass die Verschiedenheit der Volumina b_{Gas} und $b_{\text{fl.}}$ bei derselben Temperatur uns dazu führte, das dritte Volumen und den Verlauf der bekannten Isothermen in befriedigenderer Weise zu deuten wie bisher.

5. Das Volumen der festen Stoffe.

Unter Hinweis auf meine früheren²⁾ Veröffentlichungen begnüge ich mich damit, nochmals zu erwähnen, dass auch für den festen Zustand dieselben Volumenbegriffe in Betracht kommen, wie für den flüssigen und gasförmigen Zustand. Es gilt auch hier die Gleichung $V_m = \Sigma V_a + \Phi$. Die Aenderung, welche $\Sigma V_a = b$ beim Uebergang vom flüssigen zum festen Zustande erfährt, ist jedenfalls unbedeutend, dagegen ist das moleculare Covolumen der festen Stoffe, insbesondere der organischen Stoffe, meist um die Hälfte kleiner als bei den Flüssigkeiten, sofern man keine Association annehmen würde. Indessen spricht für eine Association meist zu Doppelmoleculen das allen anderen Stoffen völlig entsprechende Verhalten von Stoffen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, wie Trauben-

1) J. Traube, Wied. Ann. 61. p. 383. 1897.

2) J. Traube, Raum der Atome, l. c. p. 34 u. 42.

säure etc., welche im festen Zustande jedenfalls bimolecular sind, sowie ferner der Umstand, dass die Volumenverringering beim Erstarren im umgekehrten Verhältnisse steht zu dem Assocationsgrade der Flüssigkeit bei der Temperatur der Erstarrung.

6. Das Volumen beim absoluten Nullpunkte.

Experimentelle volumetrische Untersuchungen bei der Temperatur der flüssigen Luft sind leider zur Zeit in so geringem Maasse vorhanden, dass wir zur Ableitung des Volumens beim absolutem Nullpunkte fast ausschliesslich auf Extrapolationen aus den Volumenwerten bei wesentlich höheren Temperaturen angewiesen sind. Insbesondere Guldberg¹⁾ und später Berthelot²⁾ haben auf verschiedenen Wegen, beispielsweise unter Verwertung des schon erwähnten Gesetzes der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias, derartige Berechnungen ausgeführt. Die Uebereinstimmung ist in den meisten Fällen so gut, dass man den betreffenden Werten ein erhebliches Vertrauen entgegenbringen darf. In Columne IV der Tabelle p. 552 finden sich die Werte Guldberg's und Berthelot's und in Columne V die daraus berechneten Mittelwerte v_0 .

Nach van der Waals, Gleichung müsste beim absoluten Nullpunkte das moleculare Covolumen $v_0 - b_0 = 0$ sein, mithin $v_0 = b_0$. Es scheint indessen, dass diese Gleichung nicht zutrifft. Wenn man auf dem von Kopp und mir eingeschlagenen Wege aus Guldberg's Zahlen das Volumen von CH_4 , C, H_2 , O etc. beim absoluten Nullpunkt berechnet, so zeigen diese Volumenwerte, wie schon ein Vergleich von Isomeren ergibt, geringere Schwankungen, als bei höheren Temperaturen. Das Volumen einer CH_3 -Gruppe liegt beispielsweise in den verschiedensten Reihen zwischen 13,5 und 14,5. Der Mittelwert ist 14,0. Rechnet man mit den so berechneten Werten V_a , so wird in der Gleichung $v_0 = \sum V_a + \Phi_0 = b_0 + \Phi_0$ Φ_0 nicht gleich 0, sondern die Berechnung ergibt für Φ_0 einen Wert von 5—7 ccm. Wir setzen daher besser v_0 nicht gleich b_0 , wengleich van der Waals Theorie diese Forderung stellt,

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 116. 1900.

2) D. Berthelot, Compt. rend. 130. p. 718. 1900; Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. 35. p. 104. 1900.

und zwischen den Werten b_{273} , Tabelle p. 552, Columnne VII und den Werten v_0 , Columnne V, ein nahezu proportionales Verhältnis besteht.

Da der absolute Nullpunkt eine übereinstimmende Temperatur ist, so muss, worauf zuerst Guldberg¹⁾ hingewiesen hat, zwischen kritischem Volumen und dem Volumen beim absoluten Nullpunkte ein constantes Verhältnis bestehen. In Tabelle p. 552, Columnne XIII sind die Werte v_k/v_0 zusammengestellt. Die Constanz ist in der That in hinlänglichem Maasse vorhanden.

Bemerkenswert ist ein Vergleich dieser Quotienten mit dem Quotienten V_k/v_k in Columnne XII. Der Mittelwert ist für $V_k/v_k = 3,90$, für $v_k/v_0 = 3,88$.

Das Volumen bei 0° verhält sich somit zu dem Flüssigkeitsvolumen bei der kritischen Temperatur, wie das kritische Flüssigkeitsvolumen zu dem Volumen, welches bei der kritischen Temperatur ein ideales Gas einnehmen würde. Vielleicht handelt es sich hier nur um eine rein zufällige Zahlenbeziehung. Jedenfalls sind aber die mannigfaltigen multiplen Volumenbeziehungen in höchstem Grade beachtenswert.

Berlin, Techn. Hochschule, März 1901.

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 124. 1900; vgl. auch van't Hoff, Vorlesungen über theor. u. physik. Chem. 3. Heft, p. 20. 1900. Ich verweise auf das sehr interessante Capitel über das Volumen l. c. Nur in einem wesentlichen Punkte kann ich mich der Meinung des Hrn. van't Hoff nicht anschliessen. Ich meine, dass das Volumen der Flüssigkeiten und insbesondere das Covolumen in sehr erheblichem Grade von der Association beeinflusst wird. Die Tabelle p. 33 wird ein ganz anderes Bild zeigen, wenn die Contraction auf moleculare Mengen bezogen wird.

(Eingegangen 20. März 1901.)

**5. Ueber die Verwendung des Calorimeters zu Messungen mit schnellen elektrischen Schwingungen;
von Fritz Harms.**

(Auszug aus der Göttinger Dissertation des Verfassers.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Nernst machte ich eine Reihe von Versuchen mit der von Nernst¹⁾ beschriebenen Brückenordnung für schnelle elektrische Schwingungen.²⁾ Hierbei fand ich, als ich mit Wellen von etwa 10 m Länge arbeitete, dass bei der Untersuchung von Alkohol das Minimum sehr schlecht wurde, viel schlechter als bei 100 mal besser leitenden Substanzen. Ich konnte mir diese Erscheinung nur durch anomale Absorption im Alkohol erklären; da diese aber nach den Drude'schen Messungen³⁾ erst bei viel kürzeren Wellen zu erwarten war, so versuchte ich auf einem anderen Wege diese anomale Absorption nachzuweisen; ihrer Kleinheit wegen wäre sie nach der Drude'schen Methode nicht wohl zu bestimmen gewesen, abgesehen von der Unhandlichkeit der dazu nötigen Apparate.

Ich benutzte zur Messung die bei der Absorption erzeugte Wärmemenge. Die Differenz zwischen der beobachteten Wärmemenge und der aus dem Ohm'schen Widerstande berechneten würde die Absorptionswärme der anomalen Absorption sein; will man dem Ohm'schen Gesetz seine Gültigkeit auch für das Gebiet der anomalen Absorption bewahren, so muss man den Widerstand als variabel mit der Schwingungszahl annehmen. Dadurch würde die Messung der anomalen

1) W. Nernst, Wied. Ann. 60. p. 600. 1897.

2) Leider haben meine Versuche, die besonders darauf gerichtet waren, die Dielektritätsconstante besser leitender Substanzen zu messen, bisher zu keinem Resultat geführt. Meine Erfahrungen dabei gedenke ich demnächst in anderem Zusammenhang zu veröffentlichen.

3) P. Drude, Wied. Ann. 55. p. 683. 1895; 58. p. 1. 1896; 59. p. 17. 1896; 60. p. 1. 1897; 60. p. 500. 1897; 61. p. 466. 1897; 64. p. 131. 1898; 65. p. 481. 1898; 65. p. 499. 1898.

Absorption auf Widerstandsmessungen zurückgeführt. Für Gleichstrom bez. langsamen Wechselstrom stehen hierfür sehr exacte Methoden zur Verfügung, sodass man wohl nie zu der verhältnismässig unbequemen Ermittlung der Joule'schen Wärme greifen wird, bei schnellen Schwingungen ist diese Methode die einzige, die sich einigermaassen einwandsfrei ausführen lässt.

Zwischen den Elektroden eines mit einer Flüssigkeit gefüllten Gefässes sei der Widerstand w und die Capacität c ; an den Elektroden wirke eine elektromotorische Kraft

$$E = R \sin \Omega t;$$

dann wird durch den Widerstand w zur Zeit t ein Strom $i_1 = (R/w) \sin \Omega t$ hindurchfliessen, gleichzeitig wird der Condensator c aufgeladen; zu i_1 kommt also noch ein Ladungsstrom i_2 hinzu; ist de die dem Condensator zugeführte Elektrizitätsmenge, so ist:

$$de = c \cdot dE = i_2 dt \quad \text{oder} \quad i_2 = c \cdot \frac{dE}{dt},$$

damit wird:

$$J = i_1 + i_2 = \frac{R}{w} \sin \Omega t + c \Omega R \cos \Omega t.$$

Die durch diesen Strom entwickelte Wärmemenge ist:

$$\mathfrak{W} = \int_0^T E J dt = \frac{R^2}{w} \int_0^T \sin^2 \Omega t dt + R^2 \Omega c \int_0^T \sin \Omega t \cos \Omega t dt.$$

Nun ist aber, wenn T am Ende einer ganzen Schwingung liegt

$$\int_0^T \sin \Omega t \cos \Omega t dt = 0,$$

sodass für die Wärmeentwicklung nur die sin-Componente der Stromstärke in Betracht kommt (Wattcomponente).

Will man mit Gleichstrom durch die Wärmeentwicklung Widerstände vergleichen, so braucht man nur die Leiter hintereinander in denselben Stromkreis zu schalten; dann verhalten sich die Widerstände wie die entwickelten Wärmemengen:

$$\mathfrak{W}_1 : \mathfrak{W}_2 = J^2 w_1 : J^2 w_2 = w_1 : w_2.$$

Bei schnellen Schwingungen lässt sich diese Formel nicht ohne weiteres anwenden; die Wärmemenge rührt ja nur von

der Wattcomponente des Stromes her, diese wird aber im allgemeinen nicht der Gesamtstromstärke proportional sein, das Verhältnis $\frac{\text{Wattcomponente}}{\text{Gesamtstrom}}$ hängt ab von Leitfähigkeit, Dielectricitätsconstante und Schwingungszahl, erfordert also zur Berechnung die Kenntniss dieser drei Grössen.

Ich habe deshalb vorgezogen, die beiden zu vergleichenden Leiter nebeneinander zu schalten; sind c_1, c_2 ihre Capacitäten, w_1, w_2 ihre Widerstände, so erhalten wir:

$$i_1 = \frac{R}{w_1} \sin \Omega t + c_1 R \Omega \cos \Omega t,$$

$$i_2 = \frac{R}{w_2} \sin \Omega t + c_2 R \Omega \cos \Omega t.$$

Die Wärmeentwicklung in der Zeit dt wird:

$$w_1 = i_1^2 R \sin \Omega t dt = \frac{R^2}{w_1} \sin^2 \Omega t dt + c_1^2 R^2 \sin \Omega t \cos \Omega t dt,$$

$$w_2 = i_2^2 R \sin \Omega t dt = \frac{R^2}{w_2} \sin^2 \Omega t dt + c_2^2 R^2 \sin \Omega t \cos \Omega t dt.$$

Bei der Integration über eine Anzahl von ganzen Schwingungen verschwindet das Integral über die mit $\sin \Omega t \cos \Omega t$ multiplicirten Glieder, und das Verhältnis der entwickelten Wärmemengen wird:

$$W_1 : W_2 = w_2 : w_1.$$

Capacitäten und Schwingungszahlen fallen heraus. Bei Parallelschaltung muss also das Verhältnis der Temperaturerhöhung für Ströme der verschiedensten Wechselzahl constant sein, wenn sich die Substanzen normal verhalten. Es zeigt sich nun, dass dies z. B. bei den Alkoholen nicht der Fall ist; die in ihnen entwickelte Wärmemenge nimmt mit der Schwingungszahl zu. Diese Zunahme ist der Betrag der von der Substanz durch anomale Absorption aufgenommenen elektrischen Energie.

Princip der Methode.

Schaltet man einem mit anomaler Absorption behafteten Leiter einen absorptionsfreien parallel, so ist das Verhältnis der Wärmemengen, die in ihnen bei der Schwingungszahl Ω entwickelt werden

$$\frac{W}{W'} < \frac{1/w}{1/w'},$$

wenn sich die nicht gestrichenen Buchstaben auf die absorptionsfreie Substanz beziehen; die Erscheinung lässt sich so auffassen, als ob zu der Leitfähigkeit $1/w'$ noch eine „anomale“ Leitfähigkeit \mathfrak{A} hinzukäme, die so bestimmt ist, dass

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{B}'} = \frac{1/w}{1/w' + \mathfrak{A}}$$

ist; dann wird

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{w} \frac{\mathfrak{B}'}{\mathfrak{B}} - \frac{1}{w'}$$

und, wenn wir mit γ die Widerstandscapazität des Gefäßes bezeichnen,

$$(1) \quad A = \mathfrak{A} \gamma = \frac{\mathfrak{B}'}{\mathfrak{B}} \frac{1}{w} \gamma - \frac{1}{w'} \gamma$$

die spezifische Leitfähigkeit der anomalen Absorption.

Zur Berechnung von $\mathfrak{B}:\mathfrak{B}'$ aus den Temperaturerhöhungen muss man die spezifischen Wärmen und die Wärmecapazität der Gefäße kennen. Man umgeht diese etwas unbequeme Bestimmung leicht dadurch, dass man eine Eichungsmessung mit ganz langsamen Schwingungen macht; da erhält man die Temperaturerhöhungen in derselben Abhängigkeit von den Substanzen und Gefäßen, nur fehlt die anomale Absorption. Ist also für langsame Schwingungen

$$(2) \quad \frac{\mathfrak{B}_0}{\mathfrak{B}_0'} = \frac{1/w}{1/w'},$$

so erhält man durch Verbindung mit (1)

$$(3) \quad A = \frac{\gamma}{w} \left(\frac{\mathfrak{B}_0}{\mathfrak{B}_0'} \frac{\mathfrak{B}'}{\mathfrak{B}} - 1 \right),$$

wo man $(\mathfrak{B}/\mathfrak{B}') \cdot (\mathfrak{B}_0'/\mathfrak{B}_0)$ ersetzen kann durch das Doppelverhältnis der Temperaturerhöhungen $(t/t'):(t_0/t_0')$.

Einige Vorversuche stellte ich in folgender Weise an: In einem cylindrischen Glasrohr waren zwei coaxiale Cylinder aus Ni-Blech als Elektroden angebracht. Innerhalb des inneren Cylinders befand sich das Gefäß eines Beckmann'schen Thermometers; ein kleiner zwischen den Ni-Elektroden beweglicher Glasrührer glied die Temperaturunterschiede aus. Zwei solche Gefäße wurden, parallel geschaltet, in den Schliessungskreis eines in bekannter Weise aus einer Capacität

und einer Selbstinductionsspule mit Einschaltung einer Funkenstrecke gebildeten schwingenden Systems gesetzt, das von einem Inductorium gespeist wurde. Ein Gefäß enthielt Wasser, eins Amylalkohol. Durch Variation der Capacität wurde die Schwingungszahl geändert. In der folgenden Tabelle ist das Resultat des Versuches angegeben. Es bedeutet d den Abstand der Condensatorplatten des Condensators C , t_1 die Temperaturerhöhung des Wassers, t_2 die des Amylalkohols. $\lambda:\lambda'$ ist die scheinbare Leitfähigkeit des Amylalkohols, wie sie sich aus den Temperaturerhöhungen nach der Formel:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{t_{1\infty}}{t_{2\infty}} \cdot \frac{t_2}{t_1}$$

berechnet, bezogen auf die Leitfähigkeit für unendlich lange Wellen. Dabei wurden die von der Entladung einer sehr grossen Leydener Flasche herrührenden Wellen, deren Wellenlänge ich auf einige 100 m schätzte, als unendlich lang gegen die mit dem kleinen Condensator erzeugten angenommen; deren Wellenlänge war nach roher Schätzung je nach dem Plattenabstand variabel von etwa 20 m bis etwa 5 m.

Tabelle 1.

Grosse Leyd. Flasche	$t_{1\infty} = 390$	$t_{2\infty} = 23,7$	$\lambda/\lambda' \text{ (1)}$
$d \text{ (mm)}$	t_1	t_2	λ/λ'
1	40,5	9,90	4,0
2	27,8	6,06	3,6 ?
4	13,9	4,25	5,0
6	8,09	5,01	10,0
8	4,71	7,33	26
10	3,75	10,1	42
12	3,07	12,9	69
14	2,09	16,0	126 ?
16	3,44	13,9	95
18	2,75	20,6	123
20	2,26	20,0	146
22	2,32	23,7	168

Abgesehen von den mit ? versehenen Werten zeigt sich ein Anwachsen von $\lambda:\lambda'$ bei abnehmender Wellenlänge.

Um die häufig geringen Wärmemengen noch gut messen zu können, musste ich ein Calorimeter benutzen, das mit geringen Substanzmengen zu operiren gestattete und das Rühren unnötig machte. Ich erreichte dies durch einen Apparat von folgender Form:

In einem kugelförmigen Gefässe von etwa 5 cm Durchmesser waren zwei Platindrähte eingeschmolzen, die im Innern des Gefässes je eine kreisförmige Platinplatte von etwa 15 mm Durchmesser trugen. Ihr Abstand betrug 5–10 mm. An die Kugel war oben eine Capillare angeschmolzen, unten war ein weiteres Glasrohr angesetzt, das einen Hahn und einen kleinen Kugeltrichter trug (vgl. Figur 1). Die Gefässe fassten etwa 50 ccm.

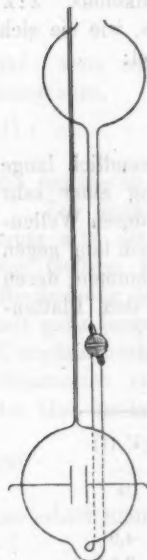


Fig. 1.

Der Kugeltrichter mit Hahn erleichterte das Füllen des Gefässes und ermöglichte vor allen Dingen eine Regulirung des Standes der Flüssigkeit in der Capillaren. Die aus dem Kugelgefäss hervorstehenden Enden der Platindrähte waren umgebogen und dienten zum Einhängen der Gefässe in Quecksilbernäpfe, eine Korkschnide unterstützte noch das Kugelgefäss. Beim Versuch hingen die beiden Gefässe nebeneinander in einem doppelwandigen Kasten, durch dessen Wände die Zuleitungsdrähte in Glasröhren geführt waren. Der Raum zwischen den beiden Wänden war zur besseren Wärmeisolation mit Watte ausgefüllt.

Aus dem Kasten ragten nur die Capillaren und die Trichter-
röhren bis zum Hahn heraus; die Stellung des Flüssigkeitsmeniscus liess sich also ändern ohne dass der Kasten geöffnet zu werden brauchte, was mit Rücksicht auf die lange Zeit, die zur Herstellung des Temperaturgleichgewichtes nötig war, ein grosser Vorteil war.

Für das Doppelverhältnis der Wärmemengen in Gleichung (3) kann man offenbar das Doppelverhältnis der Temperaturerhöhungen oder das der Steighöhen der Flüssigkeiten in den Capillaren setzen. Ist \mathcal{S}_0 das Verhältniss der Steighöhen

bei langsamen Schwingungen, \mathfrak{E} bei schnellen Schwingungen, so ist

$$(4) \quad \frac{\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{B}_0'}{\mathfrak{B}' \cdot \mathfrak{B}_0} = \frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}_0}.$$

Dann ergibt sich aus Gleichung (3)

$$(5) \quad A = \frac{\mathfrak{E}_0 - \mathfrak{E}}{\mathfrak{E} w'} \cdot \gamma.$$

Nach dieser Formel wurden sämtliche Berechnungen ausgeführt. Die Formel setzt voraus, dass die Vergleichssubstanz frei ist von anomaler Absorption. Ich habe stets Wasser benutzt, dem zur Erhöhung der Leitfähigkeit eine Spur KCl zugesetzt war; die anomale Absorption des Wassers ist nach Drude¹⁾ selbst bei Wellen von 75 cm Länge sehr gering; man darf deshalb wohl die anomale Absorption des Wassers gegenüber der normalen vernachlässigen. Ich fand denn auch für KCl-Lösungen verschiedener Leitfähigkeit (die Leitfähigkeiten verhielten sich etwa wie 1:10), dass das Verhältnis der Steighöhen bei langsamen und schnellen Schwingungen innerhalb der Versuchsfehler constant war. Bei langsamen Schwingungen erhielt ich als Mittel aus drei Versuchen das Verhältnis 1,56, bei schnellen Schwingungen 1,63.

Zum Vergleich führe ich einen analogen Versuch mit Amylalkohol an. In beiden Gefässen war Amylalkohol, dem im Gefäss I befindlichen wurde durch Auflösung von KCl eine grössere Leitfähigkeit verliehen. $w w'$ sind die Widerstände der Gefässe I und II, \mathfrak{E} ist das Verhältnis der Steighöhen bei einem Abstände der Condensatorplatten von d mm (vgl. die Versuchsanordnung auf p. 573). \mathfrak{E}' ist das Verhältnis der Steighöhen, wie es sich aus den Widerständen berechnen würde unter Zugrundelegung des für $w = 255000$ Ohm, $w' = 1560000$ Ohm erhaltenen Wertes 10,1. l ist die (nur annähernd geschätzte) Wellenlänge.

1) P. Drude, Wied. Ann. 58. p. 2. 1896; W. D. Coolidge, Wied. Ann. 69. p. 161. 1899 findet bei 147 cm Wellenlänge den Absorptionsindex des Wassers $\kappa = 0,0082$, also einen sehr kleinen Wert.

Tabelle 2.

w (Ohm)	w' (Ohm)	d	l	\mathcal{S}	\mathcal{S}'
1 600 000	1 560 000	20	ca. $4\frac{1}{2}$ m	1,61	—
		2	ca. 10 m	1,45	—
		0	sehr gross	1,43	1,54
500 000	1 560 000	20	ca. $4\frac{1}{2}$ m	1,71	—
		2	ca. 10 m	2,70	—
		0	sehr gross	4,80	5,15
255 000	1 560 000	20	ca. $4\frac{1}{2}$ m	1,93	—
		2	ca. 10 m	2,90	—
		0	sehr gross	10,1	[10,1]

Wie man sieht, ändert sich das Verhältnis \mathcal{S} bei schnellen Schwingungen wenig mit den Widerständen, bei $4\frac{1}{2}$ m Wellenlänge überwiegt die anomale Absorption bei weitem die normale ($d = 20$; $\mathcal{S} = 1,61, 1,71, 1,93$), während bei langsamen Schwingungen ($d = 0$) das Verhältnis der Steighöhen der Leitfähigkeit entsprechend ansteigt [1,43 (1,54); 4,80 (5,15); 10,1 (10,1)]. Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die aus den Widerständen berechneten; dass diese mit den beobachteten nicht noch besser übereinstimmen, liegt nur daran, dass die Widerstände nicht sehr genau bestimmt wurden, da es sich nur um einen qualitativen Versuch handelte.

Versuchsanordnung:

Ein Stromkreis enthielt einen Condensator von variabler Capacität C , die Funkenstrecke F und die beiden parallel geschalteten Gefässe I und II.¹⁾ Zu der Funkenstrecke führten

1) Anfangs bediente ich mich folgender Einrichtung: Ein aus Draht gebogenes Rechteck $GHED$ enthielt einen Condensator C und eine Funkenstrecke F (Fig. 3). Von zwei Punkten AB des Rechtecks führte eine Leitung zu den parallel geschalteten Gefässen I und II; ich hoffte so ein Eindringen von langsameren Schwingungen in die Gefässe zu vermeiden. Es zeigte sich aber, dass bei dieser Anordnung die Werte von A abhängig erschienen von dem Vergleichswiderstand; wie ich in der Dissertation gezeigt habe, beruht dies darauf, dass zwei verschiedene Wellenlängen bei dieser Anordnung entstehen. Die Messungen mit dieser Anordnung sind nur qualitativ verwertbar, insofern sie anzeigen, dass anomale Ab-

Drähte von den Polen eines grossen Inductoriums. (Vgl. Fig. 2.) Als Unterbrecher benutzte ich einen Turbinenquecksilberunterbrecher der Allgemeinen Electricitäts-Actien-Gesellschaft, Berlin; ich konnte so das Inductorium direct an die 70 Volt-Leitung des Institutes anschliessen; die Primärstromstärke konnte durch Vorschaltwiderstände zwischen ca. 25 Amp. und Bruchteilen eines Ampères variirt werden.

Die Funkenstrecke war mikrometrisch verstellbar, und war in eine isolirende Flüssigkeit eingetaucht. Dadurch wird

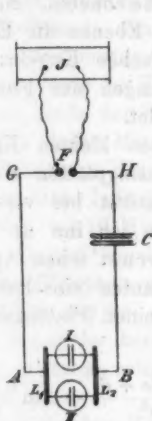


Fig. 2.

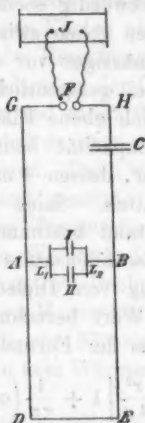


Fig. 3.

bekanntlich die Activität der Funken verbessert. Ich wählte statt des sonst üblichen Alkohols oder Petroleums Aethyläther, weil dieser sich weit weniger zersetzt als jene Substanzen und seiner leichten Beweglichkeit wegen regelmässiger Entladungen bewirkt. Achtet man darauf, dass die Aetherschicht stets genügend hoch bleibt, so ist eine Entzündung ausgeschlossen. Es giebt ein Optimum der Funkenlänge, bei dem die in den Gefässen entwickelte Wärmemenge *cet. par.* ein Maximum wird; man erkennt dieses Optimum ungefähr

sorption vorhanden ist, ohne dass ihre Grösse bestimmt werden kann. Ich fand anomale Absorption ausser bei den Alkoholen auch bei Nitrobenzol, Pyridin, Phenollösungen; Benzol und Chloroform liessen keine Absorption erkennen.

daran, dass die Farbe der Funken aus einem fahlen Rot plötzlich in ein glänzendes Grün umspringt, wenn man von geringen Funkenlängen zu grösseren übergeht. Es scheint dies die Minimallänge der Funken zu sein, bei der sie noch activ sind; auch an dem Ton der Entladungen hört man bald die günstigste Stellung heraus. Die Länge der Funkenstrecke betrug bei meinen Versuchen etwa 1 mm. Während des Gebrauches nutzten sich die abgerundeten Spitzen der Funkenstrecke stark ab, es wurden Flächen angefressen, die sich durch merkwürdig ebene Gestalt auszeichneten. Nach meinen Erfahrungen gehen zwischen solchen Ebenen die Entladungen viel regelmässiger vor sich, als zwischen Kugeln; ich habe deshalb bei gelegentlichen Erneuerungen der Funkenstrecke später gleich ebene Flächen verwendet.

Als Capacität benutzte ich einen kleinen Kreisplattencondensator, dessen 4 mm dicke Messingplatten 8 cm Durchmesser hatten. Seine relative Capacität bei verschiedenem Plattenabstand bestimmte ich, indem ich ihn an Stelle des Flüssigkeitscondensators in einen Nernst'schen Apparat zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten einschaltete. Den absoluten Wert berechnete ich für einen Plattenabstand von 0,5 mm aus der Formel:¹⁾

$$C = \frac{r^2}{4a} \left[1 + \frac{1}{r\pi} \left(a + a \ln \frac{16\pi r(a+d)}{a^2} + d \ln \frac{a+d}{d} \right) \right]$$

zu 84 cm. Nun ist dabei zu berücksichtigen, dass der absolute Wert wahrscheinlich zu klein ist, weil die Capacität der Zuleitungsdrähte nicht berücksichtigt ist; dies dürfte ein Grund dafür sein, dass die weiter unten (p. 589 ff.) berechneten Werte mit den beobachteten nicht genügend übereinstimmen. Auf die relative Capacität bei verschiedenem Plattenabstand, wie sie mit dem Nernst'schen Apparate bestimmt wurde, hat diese Fehlerquelle weniger Einfluss. Nimmt man die Capacität bei 0,5 mm Plattenabstand zu 84 cm an, so ergeben sich für den Abstand d die Capacitäten C .

d	22	20	15	10	6	4	2	1	[0,5] mm
C	2,72	2,80	3,35	4,67	7,25	10,8	19,4	38	[84] cm.

1) F. Kohlrausch, Prakt. Phys. p. 357. 1892.

Der Schliessungskreis war ein Rechteck von den Dimensionen 22×50 cm; er bestand aus 1 mm starkem Kupferdraht; sein Selbstinductionscoefficient berechnete sich nach der Formel¹⁾

$$p = 2 l' \left[\ln \frac{d}{R} + 0,25 \right]$$

zu 1900 cm.

Im Gefäss I befand sich bei allen Versuchen eine sehr verdünnte KCl-Lösung; in das Gefäss II wurde die zu untersuchende Flüssigkeit eingefüllt, nach einiger Zeit der Widerstand nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen und die beiden Gefässe in den doppelwandigen Kasten eingehängt. Nachdem der Temperatúrausgleich mit der Umgebung constant geworden war, wurde der Flüssigkeitsmeniscus in der Capillaren an das untere Ende der Scala gebracht und meist fünf Minuten lang, jede halbe Minute abwechselnd in dem einen oder anderen Gefässe seine Einstellung abgelesen. Dann wurde zwei Minuten lang das Inductorium in Gang gesetzt, und zum Schluss wieder 5—10 Minuten lang der Temperatúrausgleich beobachtet. Darauf wurden wieder die Widerstände mit Inductorium und Telephon gemessen.²⁾ Aus den Beobachtungen wurde mit Hülfe der bei calorimetrischen Messungen üblichen Regeln die Steighöhe berechnet, um die die Flüssigkeiten in einer Minute gestiegen sein würden, wenn kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

In den folgenden Tabellen bedeutet d den Abstand der Platten des Condensators C , w den Widerstand der Vergleichssubstanz im Gefäss I, w' den des mit der betreffenden anomal absorbirenden Substanz gefüllten Gefässes II, \mathcal{S} ist das Verhältniss der Steighöhen, Ω die Schwingungszahl, L die entsprechende Wellenlänge, A ist die „specifische Leitfähigkeit der anomalen Absorption“.

Die Temperatur lag bei allen Versuchen zwischen 17 und 21° C. Die Leitfähigkeit in dem Vergleichsgefäss wurde meist so gewählt, dass der Wert von \mathcal{S} theils über, theils unter 1 lag.

1) P. Drude, Phys. d. Aethers p. 360 (26).

2) Bei der Messung der häufig sehr grossen Widerstände bediente ich mich mit Vorteil eines im hiesigen Institut angefertigten, nach Chaperon gewickelten Constantanwiderstandes von 100 000 Ohm. Das Telephonminimum war bei Benutzung dieses Widerstandes immer gut.

Tabelle 3.
Methylalkohol.

d (mm)	$\Omega \times 10^{-8}$	L (cm)	w (Ohm)	w' (Ohm)	ϵ	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{21}$
20	4,1	460	2058	7260	0,185	2,2	1,3
10	3,3	570	—	—	0,264	0,85	0,8
2	1,65	1150	—	—	0,313	0,30	1,1
0 ¹⁾	0	∞	—	—	0,351	—	—

Tabelle 4.
Aethylalkohol.

d (mm)	$\Omega \times 10^{-8}$	L (cm)	w (Ohm)	w' (Ohm)	ϵ	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{21}$
20	4,1	460	2180	187 000	0,16	4,9	2,9
10	3,3	570	—	—	0,30	2,6	2,4
2	1,65	1150	—	—	1,07	0,65	2,4
0 ¹⁾	0	∞	—	—	8,36	—	—

Tabelle 5.
Propylalkohol.

d (mm)	$\Omega \times 10^{-8}$	L (cm)	w (Ohm)	w' (Ohm)	ϵ	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{21}$
20	4,1	460	9650	219 000	0,039	4,9	2,9
10	3,3	570	—	—	0,055	3,4	3,3
2	1,74	1100	—	—	0,190	0,94	3,1
0	0	∞	—	—	2,28	—	—
20	4,1	460	—	—	0,041	4,6	2,7
10	3,3	570	—	—	0,061	3,1	3,0
2	1,74	1100	—	—	0,213	0,83	2,8
0	0	∞	—	—	2,40	—	—

1) In der Reihe $d = 0$ sind die Beobachtungen angegeben worden, die gemacht wurden, wenn die Platten des Condensators C zur Berührung gebracht wurden, sodass die Schwingungen der Secundärspule des Inductoriums direct durch die Gefässe hindurchgingen; deren Wellenlänge ist sehr gross gegen die übrigen, daher ist $L = \infty$ gesetzt.

In der Tabelle 5 sind zwei Versuchsreihen angegeben, um ein Bild der Genauigkeit der Messungen zu geben; dass das Verhältnis der Steighöhen nur auf etwa 10 Proc. genau bestimmt werden kann, liegt wohl an der Schwierigkeit calorimetrischer Messungen mit geringen Substanzmengen.

Tabelle 6.
Isobutylalkohol.

d (mm)	$\Omega \times 10^{-8}$	L (cm)	w (Ohm)	w' (Ohm)	ϵ	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{21}$
20	4,1	460	9210	522 000	0,058	3,8	2,3
10	3,3	570	—	—	0,079	2,8	2,6
2	1,74	1100	—	—	0,238	0,9	2,9
0	0	∞	—	—	7,17	—	—

Tabelle 7.
Amylalkohol.

d (mm)	$\Omega \times 10^{-8}$	L (cm)	w (Ohm)	w' (Ohm)	ϵ	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{21}$
20	4,1	460	2000	751 000	0,24	3,5	2,1
10	3,3	570	—	—	0,38	2,3	2,1
2	1,74	1100	—	—	1,52	0,60	2,0
0	0	∞	—	—	37,0 ¹⁾	—	—
20	4,1	460	2080	461 000	0,31	3,3	2,0
10	3,3	570	—	—	0,35	2,9	2,6
2	1,74	1100	—	—	1,20	0,82	2,7
0	0	∞	—	—	29,5 ¹⁾	—	—
20	4,1	460	9260	451 000	0,072	3,1	1,8
10	3,3	570	—	—	0,091	2,4	2,2
2	1,74	1100	—	—	0,31	0,75	2,5
0	0	∞	—	—	6,18	—	—
20	4,1	460	9130	486 000	0,073	3,1	1,8
10	3,3	570	—	—	0,107	2,2	2,0
2	1,74	1100	—	—	0,298	0,75	2,5
0	0	∞	—	—	6,25	—	—

1) Die Werte 37,0 und 29,5 für ϵ wurden aus den spezifischen Wärmen und Ausdehnungskoeffizienten von Aethyl- und Amylalkohol, bez. Propyl- und Amylalkohol berechnet mit Hilfe der auf p. 576

Bei Amylalkohol wurden die Versuche in der Weise variirt, dass Vergleichswiderstände verschiedener Grösse (ca. 2000 und ca. 9000 Ohm) genommen wurden; die Zahlen der beiden letzten Columnen zeigen, dass hierdurch die Resultate nicht geändert werden.

Theorie des schwingenden Systems.

Wir betrachten ein schwingendes System, in dem zwei hintereinander geschaltete Capacitäten sich befinden, deren eine durch einen Widerstand geschlossen ist. Ist c_1 c_2 die Capacität der Condensatoren, w_2 der den zweiten schliessende Widerstand, p und w_1 Selbstinduction und Widerstand des Schliessungskreises, so gelten folgende Betrachtungen (vgl. Fig. 4).

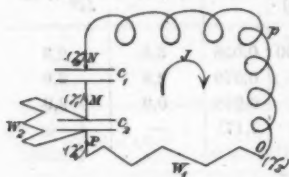


Fig. 4.

Zur Zeit t sei die Stromstärke in dem schwingenden System J , das Potential an den Punkten $MNO P$ bez. $V_1 V_2 V_3 V_4$, dann müssen folgende Gleichungen bestehen:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} J = c_1 \frac{d(V_1 - V_2)}{dt}, \\ p \frac{dJ}{dt} = V_2 - V_3, \\ J = \frac{V_3 - V_4}{w_1}, \\ J = \frac{V_4 - V_1}{w_2} + c_2 \frac{d(V_4 - V_1)}{dt}. \end{array} \right.$$

Die Elimination der Grössen V aus diesen vier Differentialgleichungen ergibt:

angegebenen Werte für Aethyl- bez. Propylalkohol. Die directe Bestimmung war nicht möglich wegen der durch den grossen Widerstand des Amylalkohols bedingten geringen Erwärmung; es ergaben sich z. B. für den ersten Fall für ϵ Werte wie 21, 63, 42. Zwischen dem ersten und zweiten Versuch wurde das Gefäss unbrauchbar; infolge dessen sind die Widerstände des Amylalkohols bei den beiden Versuchen so sehr verschieden. Aus demselben Grunde musste der Berechnung der Zahl $\epsilon = 37$ der in demselben Gefäss untersuchte Aethylalkohol zu Grunde gelegt werden, der Zahl $\epsilon = 29,5$ der in diesem neuen Gefässe untersuchte Propylalkohol.

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^3 J}{dt^3} + \left(\frac{w_1}{p} + \frac{1}{c_2 w_2} \right) \frac{d^2 J}{dt^2} \\ & + \left(\frac{1}{c_1 p} + \frac{1}{c_2 p} + \frac{w_1}{c_2 w_2 p} \right) \frac{dJ}{dt} + \frac{1}{p c_1 c_2 w_2} J = 0. \end{aligned} \right.$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$(8) \quad J = a_1 e^{\lambda_1 t} + a_2 e^{\lambda_2 t} + a_3 e^{\lambda_3 t},$$

wo $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ die drei Wurzeln der cubischen Gleichung:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} & \lambda^3 + \left(\frac{w_1}{p} + \frac{1}{c_2 w_2} \right) \lambda^2 + \left[\frac{1}{c_1 p} + \frac{1}{c_2 p} + \frac{w_1}{c_2 w_2 p} \right] \lambda \\ & + \frac{1}{c_1 c_2 w_2 p} = 0 \end{aligned} \right.$$

sind. Schwingungen treten auf, wenn zwei der Wurzeln complex sind; setzen wir für diesen Fall:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -\mu, \\ \lambda_2 &= -\lambda \pm i\omega, \end{aligned}$$

so wird:

$$(10) \quad J = a_1 e^{-\mu t} + a_2 e^{-\lambda t} \sin \omega t + a_3 e^{-\lambda t} \cos \omega t,$$

oder

$$(11) \quad J = a_1 e^{-\mu t} + A_2 e^{-\lambda t} \sin(\omega t + \Phi),$$

wo

$$A_2^2 = a_2^2 + a_3^2 \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \Phi = \frac{a_3}{a_2}$$

ist.

Die Lösung unterscheidet sich von der gewöhnlichen Schwingungsgleichung nur durch das additive Glied $a_1 e^{-\mu t}$. Dieses bedeutet einen allmählich abklingenden Gleichstrom, der sich über die Schwingungen superponiert, oder: bei einem gewöhnlichen schwingenden System erfolgen die (gedämpften) Schwingungen um die O -Linie, hier dagegen um die Linie $a_1 e^{-\mu t}$.

Die Constanten $a_1 a_2 a_3$ sind zunächst so zu wählen, dass

$$(12) \quad (V_1 - V_2) + (V_2 - V_3) + (V_3 - V_4) + (V_4 - V_1) = 0$$

ist. Setzen wir den Wert von J in Gleichung (6) ein, so erhalten wir nach der Integration:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} & V_1 - V_2 = k_1 - \frac{a_1}{\mu c_1} e^{-\mu t} - \frac{a_2}{c_1} e^{-\lambda t} \frac{\lambda \sin \omega t + \omega \cos \omega t}{\lambda^2 + \omega^2} \\ & + \frac{a_3}{c_1} e^{-\lambda t} \frac{\omega \sin \omega t - \lambda \cos \omega t}{\lambda^2 + \omega^2}, \end{aligned} \right.$$

$$(14) \begin{cases} V_2 - V_3 = -a_1 \mu p e^{-\mu t} - e^{-\lambda t} \{a_2 p \lambda + a_3 p \omega\} \sin \omega t \\ \quad + e^{-\lambda t} \{a_2 p \omega - a_3 p \lambda\} \cos \omega t, \end{cases}$$

$$(15) \quad V_3 - V_4 = a_1 w_1 e^{-\mu t} + a_2 w_1 e^{-\lambda t} \sin \omega t + a_3 w_1 e^{-\lambda t} \cos \omega t,$$

$$(16) \quad \begin{cases} V_4 - V_1 = \frac{a_1}{c_2 \left\{ \frac{1}{w_2 c_2} - \mu \right\}} e^{-\mu t} + k_2 e^{-\frac{1}{w_2 c_2} t} \\ \quad + a_2 e^{-\lambda t} \left\{ \left(\frac{1}{w_2 c_2} - \lambda \right) \sin \omega t - \omega \cos \omega t \right\} \\ \quad + a_3 e^{-\lambda t} \left\{ \omega \sin \omega t + \left(\frac{1}{w_2 c_2} - \lambda \right) \cos \omega t \right\} \\ \quad + \frac{a_3}{c_2 \left\{ \omega^2 + \left(\frac{1}{w_2 c_2} - \lambda \right)^2 \right\}}. \end{cases}$$

Damit (12) erfüllt ist, muss sein:

$$k_1 = 0, \text{ Gleichung (13),}$$

$$k_2 = 0, \text{ Gleichung (16).}$$

Nehmen wir nun noch drei Gleichungen als Anfangsbedingungen hinzu, so lassen sich $a_1 a_2 a_3$ völlig bestimmen. Wir denken uns den Vorgang folgendermaassen eingeleitet. Es werde der Condensator c_1 so geladen, dass

$$V_1 = -\frac{R}{2}, \quad V_2 = +\frac{R}{2}$$

ist, also

$$V_1 - V_2 = -R,$$

der übrige Teil des Stromkreises sei auf dem Potential Null gehalten; zur Zeit $t=0$ wurde der Condensator in den Stromkreis eingeschaltet. Diese Anfangsbedingungen lassen sich folgendermaassen mathematisch formuliren:

$$(17) \quad \begin{cases} (V_1 - V_2)_0 = -R, \\ (V_2 - V_3)_0 = \frac{R}{2}, \\ (V_3 - V_4)_0 = 0, \\ (V_4 - V_1)_0 = \frac{R}{2}. \end{cases}$$

Setzen wir nun in (13) bis (16) $t=0$, so erhalten wir folgende Werte der Constanten:

$$(18) \quad a_1 = \frac{R}{2p} \cdot \frac{\frac{2}{w_1 c_2} - \mu}{(\mu - \lambda)^2 + \omega^2},$$

$$(19) \quad a_2 = \frac{R}{2p\omega} \cdot \left\{ \frac{\frac{2}{w_1 c_2} - \mu}{(\mu - \lambda)^2 + \omega^2} (\mu - \lambda) + 1 \right\},$$

$$(20) \quad a_3 = -\frac{R}{2p} \cdot \frac{\frac{2}{w_1 c_2} - \mu}{(\mu - \lambda)^2 + \omega^2}.$$

Um den Einfluss des Gliedes $a_1 e^{-\mu t}$ zu bestimmen, habe ich ein Beispiel numerisch durchgerechnet. Ich nahm an:

$$p = 100 \text{ cm} = 10^8 \text{ el.-magn. Einh.}$$

$$c_1 = 90 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ „ „ „}$$

$$c_2 = 90 \text{ cm} = 10^{-10} \text{ „ „ „}$$

$$w_1 = 0.$$

Für w_2 setzte ich der Reihe nach 0, 1, 10, 25, 50, 100, 1000, ∞ Ohm.

Zunächst wurde μ (die reelle Wurzel der Gleichung (9)) durch ein Näherungsverfahren berechnet, dadurch wurde (9) auf eine quadratische Gleichung reducirt, aus der λ und ω berechnet wurden. Die folgende Tab. 8 gibt die so gefundenen Zahlen wieder:

Tabelle 8.

w_2	$\omega \times 10^{-8}$	L (cm)	$\mu \times 10^{-8}$	$\lambda \times 10^{-8}$	$a_1 \times \frac{10^{10}}{R}$	$a_2 \times \frac{10^{10}}{R}$	$A_2 \times \frac{10^{10}}{R}$	$\frac{a_1}{a_2}$	Φ
0	3,16	596	∞	0	0	63,2	—	—	0
1	3,16	596	99,9	0,05	1,008	63,3	63,3	0,016	0° 40'
10	3,29	573	9,01	0,49	13,2	64,5	67,6	0,20	11 30
25	3,96	476	2,47	0,77	29,8	68,1	48,3	0,77	37 45
50	4,33	435	1,05	0,47	15,4	25,2	29,5	0,61	31 40
100	4,38	430	0,51	0,25	7,8	23,3	24,6	0,33	18 30
1000	4,47	422	0,05	0,025	0,75	22,4	22,4	0,03	1 50
∞	4,47	422	0	0	0	22,3	—	—	0

Wenn der Widerstand w_2 von 0 bis ∞ wächst, so steigt die Schwingungszahl, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich ist, erst langsam, dann sehr schnell, dann wieder langsam. Der Wert von μ nimmt ziemlich schnell ab, sodass der Gleichstrom immer langsamer abfällt; da nun die Con-

stante a_1 sich auch mit dem Widerstande w_2 ändert, so ist ersichtlich, dass der Einfluss des Widerstandes w_2 auf die Schwingungsform ein Maximum haben wird; nach der Tab. 8 würde dies etwa bei 25 Ohm liegen, dort erreicht sowohl die Phasenverschiebung Φ , als auch das Verhältnis $a_1 : a_2$ den grössten Wert. Es ist dieser Widerstand von 25 Ohm ungefähr der, bei dem gleiche Stromstärken durch die Capacität c_2 wie durch den Widerstand w_2 fließen. Dies findet man leicht, wenn man eine sinusförmige elektromotorische Kraft annimmt; dann ist die Amplitude des durch den Widerstand fließenden Stromes proportional mit $1/w_2$, die des durch den Condensator fließenden Stromes proportional mit $c_2 \omega$; sind diese beiden Amplituden gleich, so muss $1/w_2 c_2 \omega = 1$ sein. Für $w_2 = 25$ Ohm, $c_2 = 90$ cm, $\omega = 3,96 \times 10^8$ ergibt sich:

$$\frac{1}{w_2 c_2 \omega} = \frac{9 \times 10^{10}}{25 \times 10^9 \times 90 \times 3,96 \times 10^8} = 1,01.$$

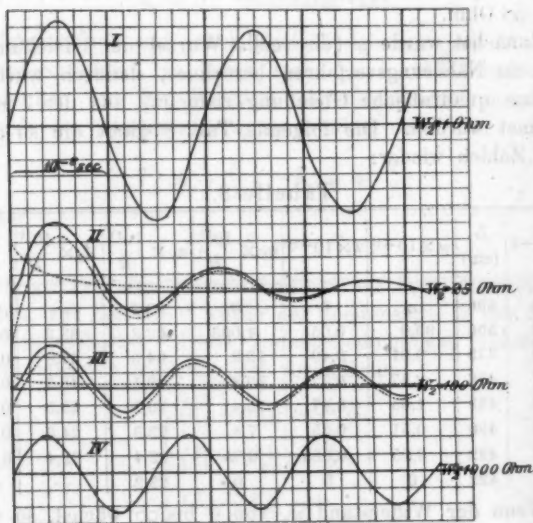


Fig. 5.

Man hat hierdurch einen Anhalt, um zu entscheiden, ob die Grösse $a_1 e^{-\mu t}$ wesentlichen Einfluss auf die Schwingungs-

form hat; dies ist der Fall, wenn $1/w_2 c_2 \omega$ von der Grössenordnung 1 ist; wenn nicht, kann man die Grösse vernachlässigen. Dies zeigen auch die Stromcurven, die ich für $w_2 = 1, 25, 100, 1000$ Ohm gezeichnet habe (vgl. Fig. 5). Es ist

$$\text{für } w_2 = 1 \text{ Ohm} \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 30,$$

$$,, \quad w_2 = 25 \quad ,, \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 1,01,$$

$$,, \quad w_2 = 100 \quad ,, \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 0,23,$$

$$,, \quad w_2 = 1000 \quad ,, \quad \frac{1}{w_2 c_2 \omega} = 0,02.$$

Nur für $w_2 = 25$ Ohm und $w_2 = 100$ Ohm ist $1/w_2 c_2 \omega$ von der Grössenordnung 1; dementsprechend ist der Einfluss des Gliedes $a_1 e^{-\mu t}$ bei $w_2 = 1$ Ohm und $w_2 = 1000$ Ohm so gering, dass er in der Fig. 5 nicht hat ausgedrückt werden können.

Bei allen meinen Versuchen war $1/w_2 c_2 \omega$ stark von 1 verschieden (von der Grössenordnung $1/100$ bis $1/500$), es ist deshalb wohl erlaubt, das Glied $a_1 e^{-\mu t}$ zu vernachlässigen.

Theoretisches.

Wir denken uns ein Dielektricum bestehend aus kleinen Teilchen von einer gewissen Leitfähigkeit, die in den Aether eingebettet sind. Wir wollen annehmen, dass das Dielektricum in ein homogenes elektrisches Feld gebracht wird, etwa zwischen die Platten eines Condensators. Die Fläche der Condensatorplatten sei Q , ihr Abstand a . Legen wir nun¹⁾ durch das Dielektricum einen Schnitt parallel zu den Condensatorplatten, so wird dieser eine Anzahl von Teilchen treffen, deren Gesamtquerschnitt sei q_1 ; dann ist $q_2 = Q - q_1$ der Querschnitt des zwischen den Einlagerungen befindlichen Aethers. Wir legen nun eine zweite Schnittfläche im Abstand dx durch das Dielektricum; dann setzt sich die Stromstärke eines durch diese Schicht gehenden Stromes zusammen aus einem durch den Aether und einem durch die leitenden Partikel vermittelten Teile. Ist V die Potentialdifferenz der beiden Condensator-

1) Vgl. P. Drude, Physik d. Aethers p. 522.

platten, so ist die Potentialdifferenz an den beiden Seiten des herausgeschnittenen Scheibchens wegen der Homogenität des Feldes

$$(21) \quad \delta V = V \frac{dx}{a}.$$

Die durch den Aether gehende Stromcomponente wäre dann:

$$(22) \quad J_1 = \frac{q_s \varepsilon}{v^2 4 \pi dx} \cdot \frac{d(\delta V)}{dt} = \frac{q_s \varepsilon}{4 \pi v^2 a} \frac{dV}{dt},$$

wo ε die Dielektricitätsconstante des Aethers in der Umgebung der leitenden Teilchen ist; v ist die Lichtgeschwindigkeit. Für die durch Leitung vermittelte Stromstärke gilt in jedem Teilchen eine Gleichung von der Form:

$$(23) \quad \frac{d i_1}{dt} \cdot d + i_2 \cdot b + \frac{1}{c} \int i_2 dt = \frac{l}{a} V,$$

wenn l den Durchmesser der als Kugel gedachten Teilchen bezeichnet, und b und c von der Natur der Substanz abhängige Constanten sind. Aus obiger Gleichung, die nur der Ausdruck des Ohm'schen Gesetzes für das leitende Teilchen ist, folgt:

$$(24) \quad \frac{d^2 i_2}{dt^2} + \frac{b}{a} \frac{d i_2}{dt} + \frac{1}{cd} i_2 = \frac{l}{ad} \frac{dV}{dt}.$$

Bezeichnen wir den Ausdruck auf der rechten Seite mit E , so ist die allgemeine Lösung der Differentialgleichung:

$$(25) \quad i_2 = I_1 \int \frac{I_2 E dt}{I_1' I_2 - I_1 I_2'} + I_2 \int \frac{I_1 E dt}{I_1' I_1 - I_1 I_1'} + A_1 I_1 + A_2 I_2,$$

wo I_1, I_2 zwei particuläre Lösungen der entsprechenden Differentialgleichung ohne zweites Glied sind.

Ist $1/cd > b^2/4d^2$, so erscheinen I_1 und I_2 als gedämpfte harmonische Schwingungen mit der Schwingungszahl:

$$(26) \quad \omega = \sqrt{\frac{1}{cd} - \frac{b^2}{4d^2}}.$$

Nimmt man nun für V eine sin-Function an,

$$(27) \quad V = R \sin \Omega t,$$

so lassen sich die Integrale (25) auswerten und man erhält:

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} i_2 = & \frac{R \Omega^2 b l \sin \Omega t}{\alpha \left[\left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d \right)^2 + b^2 \Omega^2 \right]} + \frac{R \Omega l \left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d \right) \cos \Omega t}{\alpha \left[\left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d \right)^2 + b^2 \Omega^2 \right]} \\ & + A_1 I_1 + A_2 I_2. \end{aligned} \right.$$

Die in einem Teilchen entwickelte Wärmemenge erhält man durch Multiplication von i_2 mit $l/a V$ und Integration über die Zeit. Die Multiplication giebt vier Glieder, die die Producte

$$\sin^2 \Omega t, \quad \cos \Omega t \sin \Omega t, \quad \sin \omega t \sin \Omega t, \quad \cos \omega t \sin \Omega t$$

enthalten. Integriren wir über eine Anzahl von ganzen Schwingungen, so bleibt allein das mit $\int \sin^2 \Omega t dt$ multiplicirte Glied übrig, da:

$$(29) \quad \begin{cases} \int_0^{2\pi/\Omega} \sin \Omega t \cos \Omega t dt = \int_0^{2\pi/\Omega} \sin \omega t \sin \Omega t dt \\ \int_0^{2\pi/\Omega} \cos \omega t \sin \Omega t dt = 0 \end{cases}$$

ist. Wir erhalten so für die in einem Teilchen entwickelte Wärmemenge

$$(30) \quad w = \frac{\Omega^2 l^2}{ab \left[\left(\frac{d}{b} \right)^2 \left(\frac{1}{cd} - \Omega^2 \right)^2 + \Omega^2 \right]} \cdot \frac{R^2}{a} \int_0^T \sin^2 \Omega t dt.$$

Ist N die Gesamtzahl der zwischen den Condensatorplatten vorhandenen Teilchen, so erhalten wir durch Multiplication mit N die gesamte entwickelte Wärme, wenn wir annehmen, dass die einzelnen Teilchen gleiche Grösse haben; es wird also:

$$(31) \quad W = \frac{\Omega^2 l^2 N}{ab \left[\left(\frac{d}{b} \right)^2 \left(\frac{1}{cd} - \Omega^2 \right)^2 + \Omega^2 \right]} \cdot \frac{R^2}{a} \int_0^T \sin^2 \Omega t dt.$$

Nun ist:

$$(32) \quad N \cdot v = N q \cdot l$$

das Gesamtvolumen der leitenden Teilchen, wenn wir mit q ihren mittleren Querschnitt bezeichnen, also

$$(33) \quad q = \frac{1}{l} \int_0^l q_h dl$$

setzen.

$$(34) \quad \frac{N q l}{V} = \frac{N q l}{Q \cdot a} = E$$

ist die relative Raumerfüllung der Substanz. Führen wir diese Grösse ein, so erhalten wir nach einer kleinen Umformung:

$$(35) \quad \mathfrak{B} = \frac{El}{bq} \frac{\Omega^2 R^2}{\left[\left(\frac{1}{cd} - \Omega^2\right)^2 \frac{d^2}{b^2} + \Omega^2\right]} \frac{Q}{a} \int_0^T \sin^2 \Omega t dt.$$

Setzen wir

$$(36) \quad \frac{El}{bq} = k_1, \quad \frac{d}{b} = k_2, \quad \frac{1}{cd} = \omega^2,$$

so wird

$$(37) \quad \mathfrak{B} = k_1 \frac{\Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2} \cdot \frac{Q}{a} R^2 \int_0^T \sin^2 \Omega t dt,$$

d. h. es wird zwischen den Elektroden eine Wärmemenge entwickelt, die einer Leitfähigkeit:

$$(38) \quad A = \frac{k_1 \Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2}$$

entspricht.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die gewöhnliche Leitfähigkeit bisher unbeachtet geblieben ist. Ist das Dielektricum kein absoluter Isolator, so tritt die elektrolytische Leitfähigkeit additiv zu der „Absorptionsleitfähigkeit“ hinzu.

Man kann demnach sagen: Die Leitfähigkeit einer anomal absorbirenden Substanz ist in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl gegeben durch den Ausdruck

$$(39) \quad \sigma = \lambda + k_1 \frac{\Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2},$$

wo λ die nach der Kohlrausch'schen Methode bestimmte Leitfähigkeit ist.

Betrachten wir jetzt noch einmal das mit $\cos \Omega t$ multiplicirte Glied von i_2 , nennen wir es i_2'' , so war (Gleichung 28):

$$(40) \quad i_2'' = \frac{R \Omega l \left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d\right) \cos \Omega t}{a \left[\left(\frac{1}{c} - \Omega^2 d\right)^2 + \Omega^2 b^2\right]}.$$

Ist M die Anzahl der durch den Schnitt Q getroffenen Teilchen, so giebt $i_2'' M$ die cos-Componente des durch die leitenden Teilchen vermittelten Stromes; ist q der mittlere

Querschnitt der getroffenen Teile, so ist $Mq/Q = E$ der Bruchteil des Querschnittes Q , der durch die leitenden Teilchen geht. Setzen wir den Wert M ein, so wird

$$(41) \quad M\ddot{r}'_2 = J'_2 = \frac{R \Omega t \frac{d}{b} \left(\frac{1}{cd} - \Omega^2 \right) \cos \Omega t E Q}{q a b \left[\left(\frac{1}{cd} - \Omega^2 \right)^2 \frac{d^2}{b^2} + \Omega^2 \right]}.$$

Nehmen wir die durch den Aether vermittelte Componente (22) hinzu, so erhalten wir für das ganze \cos -Glied

$$(42) \quad J_2 = \frac{Q}{4 \pi a v^2} R \Omega \cos \Omega t \left[(1 - E) s + k_1 \frac{k_2 (\omega^2 - \Omega^2) 4 \pi v^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 k_2^2 + \Omega^2} \right].$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck

$$(43) \quad s(1 - E) + k_1 \frac{k_2 (\omega^2 - \Omega^2) 4 \pi v^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 k_2^2 + \Omega^2} = \delta$$

vertritt die Stelle der Dielektricitätsconstanten bei der Schwingungszahl Ω .

Setzen wir

$$\begin{aligned} \text{für } \Omega = 0 & \quad \delta = \varepsilon_\infty, \\ \text{,, } \Omega = \infty & \quad \delta = \varepsilon_0, \end{aligned}$$

so wird:

$$(44) \quad \delta - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \frac{k_2^2 \omega^2 (\omega^2 - \Omega^2)}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2}.$$

Dann ergibt sich aus (38), (43), (44):

$$(45) \quad A = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{4 \pi v^2} \cdot \frac{k_2 \omega^2 \Omega^2}{k_2^2 (\omega^2 - \Omega^2)^2 + \Omega^2}.$$

Nimmt man nun an, dass ω sehr gross ist gegen Ω , d. h. die Periode der Eigenschwingungen sehr klein, so gehen die obigen Formeln über in folgende, wenn man noch $k_2 \omega^2 = a$ setzt:

$$(46) \quad A = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_0}{4 \pi v^2} \cdot \frac{a \Omega^2}{a^2 + \Omega^2},$$

$$(47) \quad \delta - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \frac{a^2}{a^2 + \Omega^2}.$$

Die letzte Gleichung ist identisch mit einer von Drude¹⁾ abgeleiteten Beziehung.

Drude definiert²⁾ als Absorptionsindex einer Substanz die Grösse κ dadurch, dass die Amplitude einer elektrischen Welle

1) P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 134. 1898. Gleichung (5).

2) l. c. p. 133. Anm. 2.

auf der Strecke von einer Wellenlänge in der Substanz im Verhältnis $1 : e^{2\pi\kappa}$ abnimmt. Für ein Medium der Leitfähigkeit σ berechnet er¹⁾

$$(48) \quad \frac{2\kappa}{1 - \kappa^2} = \frac{2c^2\sigma T}{s}.$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit, T die Schwingungsdauer, s die Dielektricitätsconstante. Setzen wir den in Formel (39) gewonnenen Wert σ hier ein, so können wir λ neben A vernachlässigen; ferner ist $T = 2\pi/\Omega$, sodass aus der Drude'schen Formel wird:

$$(49) \quad \frac{2\kappa}{1 - \kappa^2} = \frac{4\pi\sigma^2 A}{\delta\Omega},$$

oder, wenn man die Werte von A und δ aus (46) und (47) einsetzt,

$$(50) \quad \frac{2\kappa}{1 - \kappa^2} = \frac{\alpha\Omega(\epsilon_\infty - \epsilon_0)}{\epsilon_0\Omega^2 + \epsilon_\infty\alpha^2}.$$

Durch eine kleine Umformung mit Hülfe der Gleichung (47) gelangt man zu der ebenfalls von Drude²⁾ abgeleiteten Formel:

$$(51) \quad \frac{2\kappa}{1 - \kappa^2} = \frac{1}{\delta} \sqrt{(\epsilon_\infty - \delta)(\delta - \epsilon_0)}.$$

Aus (50) würde noch folgen, dass κ ein Maximum wird bei einer Schwingungszahl Ω , die bestimmt ist durch die Beziehung

$$(52) \quad \Omega^2 : \alpha^2 = \epsilon_\infty : \epsilon_0.^3)$$

An dieser Stelle wird:

$$(53) \quad \kappa_{\max} = \frac{\sqrt{\epsilon_\infty - \epsilon_0}}{\sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_0}}.^3)$$

Diese Betrachtungen beziehen sich nur auf einen einzigen Absorptionsstreifen, ϵ_∞ und ϵ_0 sind die Grenzwerte, denen sich die Dielektricitätsconstante diesseits und jenseits des Absorptionsstreifens nähert. Im allgemeinen werden mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sein, dann gelten die obigen Gleichungen für jeden Streifen, aber auch nur dann, wenn die Streifen genügend weit auseinanderliegen; jeder Absorptions-

1) l. c. 61. p. 495. 1897. Formel (38).

2) P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 135. 1898.

3) l. c. p. 185 ff.

streifen bewirkt eine Abnahme der Dielektricitätsconstante und eine Zunahme der Leitfähigkeit, wenn man von langsamen zu schnellen Schwingungen übergeht.

Vergleich der Messungen mit der Theorie und mit den
Drude'schen Zahlen.

Vergleichen wir die Beobachtungen mit den theoretischen Resultaten, so werden wir von vornherein nicht auf eine glänzende Uebereinstimmung rechnen können. Gründe dafür sind, abgesehen von den schwierigen calorimetrischen Messungen besonders die durch die Unsicherheit der Capacitäten¹⁾ bedingte mangelhafte Bestimmung der Wellenlänge.²⁾

Berechnet man aus Gleichung (46) mit Hülfe der beobachteten A die Grösse a , indem man $\epsilon_0 = 2^3$ setzt, was etwa dem Quadrat des optischen Brechungsexponenten entspricht, so findet man Werte, die für die untersuchten Alkohole zwischen 5×10^9 und 10^{10} liegen.⁴⁾ Ihr Quadrat ist also gross gegen Ω^2 , Ω betrug zwischen $1,65 \times 10^8$ bis $4,1 \times 10^8$; dann geht aber Formel (46) näherungsweise über in:

$$(54) \quad A = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{4\pi v^2} \frac{\Omega^2}{a}.$$

Das Verhältniss A/Ω^2 müsste also für eine Substanz constant sein. In der That finden wir nach den Tab. 3—7 für:

Tabelle 9.
Methylalkohol.

$\Omega \times 10^{-8}$	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{21}$	Mittel
1,65	0,30	1,1	} 1,1
3,3	0,85	0,8	
4,1	2,2	1,3	

1) Vgl. p. 574.

2) Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, die Methode nach dieser Seite zu vervollkommen und auf kürzere Wellen auszudehnen.

3) Der Wert von ϵ_0 hat wenig Einfluss auf den Wert von a .

4) Die Wellenlänge, bei der κ ein Maximum wird, ergibt sich daraus als von der Grössenordnung 10 cm.

Tabelle 10.
Aethylalkohol.

$\Omega \times 10^{-8}$	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$	Mittel
1,65	0,65	2,4	} 2,6
3,3	2,6	2,4	
4,1	4,9	2,9	

Tabelle 11.
Propylalkohol.

$\Omega \times 10^{-8}$	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$	Mittel
1,74	0,9	2,9	} 2,9
3,3	3,2	3,1	
4,1	4,7	2,8	

Tabelle 12.
Isobutylalkohol.

$\Omega \times 10^{-8}$	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$	Mittel
1,74	0,90	2,9	} 2,6
3,3	2,8	2,6	
4,1	3,8	2,3	

Tabelle 13.
Amylalkohol.

$\Omega \times 10^{-8}$	$A \times 10^{14}$	$\frac{A}{\Omega^2} \times 10^{31}$	Mittel
1,74	0,75	2,4	} 2,2
3,3	2,5	2,2	
4,1	3,2	2,0	

Dass die Zahlen für die verschiedenen Alkohole ziemlich constant sind, liegt wohl an der chemischen und physikalischen Analogie der Alkohole.

Nun sind von Drude¹⁾ für bedeutend kürzere Wellen die Absorptionsindices bestimmt worden. Er fand für $\Omega = 2,51 \times 10^9$ folgende Werte von α :

Tabelle 14.

	beob. Drude.	ber.
Methylalkohol	0,08	0,04
Aethylalkohol	0,21	0,15
Propylalkohol	0,41	0,19
Isobutylalkohol	0,47	0,20
Amylalkohol	0,47	0,19

Die unter ber. verzeichneten Werte habe ich aus meinen Beobachtungen mit $\Omega = 1,65 \times 10^9$ bis $\Omega = 4,1 \times 10^9$ extrapoliert, indem ich aus Formel (46) α berechnete, und dann nach (50) α . Meine Zahlen sind im Mittel etwa um die Hälfte kleiner als die Drude's; ich kann mir das nur so erklären, dass bei meinen Messungen langsamere Schwingungen störend auf die Erscheinung eingewirkt haben. Auch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Wellenlänge, die durch die Capacität der Zuleitungsdrähte verursacht wird²⁾, würde eine Abweichung meiner Zahlen von den Drude'schen in dem beobachteten Sinne erklären. Immerhin ist es interessant zu constatiren, dass man auf diesem von dem Drude'schen vollständig abweichenden Wege zu Zahlen gelangt, die mit den Drude'schen der Grössenordnung und ihrer relativen Grösse nach übereinstimmen. Es liesse sich auch denken, dass nahe aneinanderliegende Absorptionsstreifen die Reinheit der Erscheinungen stören.

Zum Vergleich mögen noch neben den aus (49) berechneten anomalen Absorptionsindices die normalen, wie sie sich aus der Leitfähigkeit berechnen, angegeben sein.

1) P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 153. 1898.

2) Vgl. p. 574.

Tabelle 15.

Absorptionsindices der anomalen Absorption.

	$L = 75 \text{ cm}^1)$	460	570	1100
CH_3OH	0,08	0,009	0,004	0,0003
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,21	0,027	0,018	0,009
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,41	0,084	0,028	0,014
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,47	0,041	0,033	0,016
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,47	0,043	0,035	0,015

Tabelle 16.

Absorptionsindices der normalen, aus der Leitfähigkeit berechneten Absorption.

	$L = 75 \text{ cm}$	1100
CH_3OH	0,0014	0,022
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,00008	0,0012
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,00013	0,0012
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,00012	0,0005
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,00010	0,0007

Vergleichung von Metallwiderständen.

Nach Liebenow's Theorie des metallischen Widerstandes¹⁾ rührt der grosse Widerstand, den Metalllegierungen zeigen, davon her, dass in ihnen beim Durchgang des Stromes an den Berührungsstellen der einzelnen Componenten der Legirung thermoelektrische Gegenkräfte erregt werden. Liebenow berechnet dort [Gleichung (22)] diese thermoelektrische Gegenkraft zu:

$$(55) \quad \Pi = \varphi(T) \cdot \frac{w}{\varrho q} (1 - e^{-\sigma e w t}),$$

$\varphi(T)$ ist eine Function der Temperatur, w die an den Berührungsstellen entwickelte Peltierwärme, ϱ und σ Grössen, die von der Natur und dem Massenverhältnis der Legirungscomponenten abhängen, q der Querschnitt des Drahtes, m die Gesamtzahl der Berührungsflächen. t ist die Zeit vom Strom-

1) Nach den Messungen von Drude.

2) C. Liebenow, Der elektrische Widerstand der Metalle. Encyklopädie der Elektrochemie 10. 1898.

schluss an gerechnet. Macht man t sehr klein, d. h. schliesst man den Strom nur kurze Zeit, so wird H kleiner werden, als dem Ruhezustande entspricht (für welchen man $e^{-\sigma e m^2 t} = 0$ setzen kann); der Widerstand einer Legirung müsste also unmittelbar nach Stromschluss kleiner sein als nachher, oder es ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis der stationäre Zustand grossen Widerstandes erreicht wird. Arbeitet man mit sehr schnellen Schwingungen, so ist der Strom immer nur sehr kurze Zeit geschlossen, bei wachsender Schwingungszahl müsste also der Widerstand von Legirungen abnehmen. Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Nernst einige derartige Messungen angestellt, und zwar mit Wellen von etwa 5 m und etwa 14 m Länge. Dabei verglich ich den Widerstand eines Constantandrahtes mit einem als constant angenommenen Platinwiderstand.

Die sehr dünnen Drähte wurden an dickeren Platindrähten befestigt und mit Hülfe dieser in Glasröhren eingeschmolzen, die in ähnlicher Weise wie die p. 570 beschriebenen Gefässe mit einer Capillare und einem Hahn zum Verändern der Stellung des Meniscus versehen waren. Die Röhren wurden mit gefärbtem Xylol gefüllt und hintereinander geschaltet in einen von schnellen elektrischen Schwingungen durchflossenen Stromkreis gebracht. Wieder wurde eine Aichungsmessung mit langsamen Wechseln oder Gleichstrom gemacht und dann das Verhältnis der Steighöhen des Xylols bei schnellen Schwingungen bestimmt.

Nun ist hier aber noch zu berücksichtigen, dass bei schnellen Schwingungen der Widerstand von Drähten durch das Zusammendrängen der Stromlinien nach der Oberfläche geändert wird.

Nach Stefan¹⁾ lässt sich der Widerstand eines cylindrischen Drahtes für Wechselstrom berechnen nach der Formel:

$$(56) \quad w' = w_0 \left[\pi R \sqrt{\frac{\mu' \sigma'}{T}} + \frac{1}{4} \right],$$

wo w_0 den Widerstand für Gleichstrom, R den Radius des Drahtes, μ' die magnetische Permeabilität, σ' die Leitfähigkeit

1) J. Stefan, Wied. Ann. 41. p. 421. 1890.

in elektromagnetischen Einheiten, T die Schwingungsdauer der Oscillationen bezeichnet.

Die Wärmeentwicklung ist dann proportional mit w' , wir erhalten also für das Verhältnis der Erwärmungen zweier Drähte, die von demselben Strom durchflossen werden

$$(57) \quad \frac{\vartheta\vartheta_0}{\vartheta\vartheta'_0} = \frac{w_0 \left[\pi R \sqrt{\frac{\mu \sigma}{T}} + 0,25 \right]}{w'_0 \left[\pi R' \sqrt{\frac{\mu' \sigma'}{T}} + 0,25 \right]},$$

bei Gleichstrom wird sein:

$$(58) \quad \frac{\vartheta\vartheta_0}{\vartheta\vartheta'_0} = \frac{w_0}{w'_0},$$

mithin folgt:

$$(59) \quad \frac{\vartheta\vartheta_0}{\vartheta\vartheta'_0} \cdot \frac{\vartheta\vartheta'_0}{\vartheta\vartheta_0} = \frac{\pi R \sqrt{\frac{\mu \sigma}{T}} + 0,25}{\pi R' \sqrt{\frac{\mu' \sigma'}{T}} + 0,25} = \frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0},$$

wenn man mit \mathfrak{S} wieder wie oben das Verhältnis der Steighöhen bezeichnet.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Resultate:

Tabelle 17.

Wellenlänge	w_0 (Pt)	w'_0 (Constantan)	\mathfrak{S}	
			I	II ¹⁾
∞	8,15 Ohm	12,59 Ohm	3,64	3,72
14 m	—	—	3,17	3,43
5	—	—	2,78	3,04

Daraus ergibt sich für

Tabelle 18.

	I	II	Mittel
$L = 14 \text{ m}$	$\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 0,87$	0,92	0,90
$L = 5$	$\frac{\mathfrak{S}}{\mathfrak{S}_0} = 0,79$	0,82	0,81

1) Zwischen den beiden Versuchen war die Capillare des einen Gefäßes erneuert.

Berechnet man $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ nach Formel (59), so hat man zu setzen:

$$R = 0,002 \text{ cm}, w'_0 = 3,15 \text{ Ohm}, \sigma' = 8 \times 10^{-5}, \mu' = 1 \text{ (Platin)},$$

$$R = 0,002 \text{ cm}, w_0 = 12,59 \text{ Ohm}, \sigma = 2 \times 10^{-5}, \mu = 1 \text{ (Constantan)}.$$

Setzt man diese Werte ein, so erhält man:

Tabelle 19.

L	$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}$ ber.	$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}$ beob.
∞	[1]	[1]
14 m	0,75	0,90
4	0,68	0,81

Da $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ grösser gefunden ist als der berechnete Wert, so würde dies eine Abweichung im richtigen Sinne sein, insofern man, um die Berechnung mit der Beobachtung in Einklang zu bringen, für die Leitfähigkeit des Constantans bei schnelleren Schwingungen eine Zahl, die grösser ist als σ , einsetzen müsste. Setzt man aber für $\mu_{\text{Constantan}}$ etwa 2,2¹⁾ wegen des Ni-Gehaltes, so würde man berechnen für:

$$L = 14 \text{ m} \quad \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} = 0,87,$$

$$L = 5 \text{ m} \quad \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} = 0,83,$$

Werte, die innerhalb der einige Procente betragenden Beobachtungsfehler mit den beobachteten Zahlen übereinstimmen. Jedenfalls ist die Aenderung der Leitfähigkeit gering, während man bei äusserst schnellen Schwingungen einen bedeutend grösseren Wert, der aus der Leitfähigkeit von Cu und Ni annähernd nach der Mischungsregel zu berechnen sein dürfte, erwarten muss.

Bei den hier zur Verwendung kommenden Wellenlängen hat sich die interessante Erscheinung jedenfalls noch nicht mit Sicherheit constatiren lassen.

1) Experimentelle Daten darüber habe ich nicht finden können.

Resultate.

1. Mit Hülfe calorimetrischer Messungen liess sich bei einer Reihe von Substanzen anomale elektrische Absorption nachweisen.

2. Anomale elektrische Absorption lässt sich als eine Vergrösserung der Leitfähigkeit auffassen.

3. Das auf theoretischem Wege gefundene Gesetz, nach dem diese Leitfähigkeit mit der Schwingungszahl variirt, liess sich annähernd durch die Beobachtungen verificiren.

4. Aus der so bestimmten Leitfähigkeit lässt sich der Absorptionsindex der anomalen Absorption der Grössenordnung nach berechnen mit Hülfe derselben Formeln, die einen normalen Absorptionsindex aus der elektrolytischen Leitfähigkeit zu berechnen gestatten.

5. Die nach Liebenow's Theorie des elektrischen Widerstandes von Legirungen zu erwartende Verminderung des Widerstandes bei sehr schnellen Schwingungen ist bei Wellenlängen von 14 m bez. 5 m noch nicht mit Sicherheit zu constatiren.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Göttinger Institut für physikalische Chemie; dessen Leiter, Hrn. Prof. Nernst, möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse, das er an meinen Versuchen nahm, meinen herzlichen Dank aussprechen.

(Eingegangen 27. März 1901.)

**6. Ueber den Einfluss
des Druckes auf die Viscosität des Wassers;
von L. Hauser.¹⁾**

Durch die Untersuchungen der Herren v. Röntgen²⁾, Warburg und Sachs³⁾, Cohen⁴⁾ ist nachgewiesen worden, dass die Viscosität des Wassers durch Druck verringert wird. Es wurde gefunden, dass der Einfluss des Druckes bei Wasser in der Nähe von 0° am grössten ist und mit steigender Temperatur abnimmt. Ein Minimum der Viscosität konnte nicht beobachtet werden, obwohl die Herren Warburg und Sachs Temperaturen bis 40° C. und Hr. Cohen Drucke bis 900 Atm. anwandten.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. K. R. Koch habe ich Versuche über die Abhängigkeit der Viscosität des Wassers von hohen Drucken (bis zu 500 Atm.) in dem Temperaturintervall von 15°—100° angestellt.

Angewandt wurde die Poiseuille'sche Methode der Strömung durch Capillaren.

Bezeichnet man mit Q die Ausflussmenge in der Zeit τ , mit l die Länge der Capillaren, mit r den Radius derselben, mit p den Ueberdruck und mit η eine von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängige Constante, so lautet das Poiseuille'sche Gesetz:

$$Q = \eta \frac{p r^4}{l} \tau.$$

Die Theorie wurde erst später von Hagenbach, Neumann, Helmholtz entwickelt. Sie liefert die Beziehung:

$$Q = \pi \frac{p}{8 \eta l} \left(r^4 + 4 \frac{\eta}{\lambda} r^3 \right) \tau.$$

1) Gekürzte Inaugural-Dissertation, Tübingen 1900.

2) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 22. p. 510. 1884.

3) E. Warburg u. J. Sachs, Wied. Ann. 22. p. 518. 1884.

4) E. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 666. 1892.

λ bedeutet die äussere Reibung. Setzt man für den Fall der *guten* Benetzung der Capillareninnenwand λ gleich einem grossen Wert, so gelangt man wieder zum Poiseuille'schen Gesetz. Bestimmungen dieser äusseren Reibung liegen aus jüngster Zeit vor, auch wurde ihre Abhängigkeit vom Ueberdruck p nachgewiesen von Hrn. Wetzstein.¹⁾

Das Poiseuille'sche Gesetz zu Grunde legend, versuchte ich, die darin vorkommenden Grössen zu bestimmen, um den Reibungscoefficienten zu berechnen. Von der Mitteilung solcher absoluten Bestimmungen der Reibungscoefficienten sehe ich an dieser Stelle ab und beschränke mich darauf, relative Messungen über die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten vom Druck bei Temperaturen von 15—100° mitzuteilen.

Apparate.

1. Zur Verfügung stand eine Cailletet'sche Pumpe von Ducretet in Paris. Das Manometer derselben zeigte Drucke bis 300 Atm. an. Um aber auch höhere Drucke anwenden zu können, wurde das Ducretet'sche Manometer durch eines von Eckardt (Stuttgart) ersetzt, welches bis 1000 Atm. Druck angab.²⁾ Der weitaus grösste Teil der Versuche wurde bei einem Druck von 400 Atm. ausgeführt. Als Druckflüssigkeit in der Cailletet'schen Pumpe diente destillirtes Wasser.

2. Der Presscylinder aus Tiegelstahl für 500 Atm. Arbeitsdruck mit 10 facher Sicherheit, geliefert von der Maschinenfabrik Kuhn (Berg-Stuttgart) war 70 cm lang und bei einem äusseren Durchmesser von 11 cm im lichten 5 cm weit. Das Verschlussstück *A* (Fig. 1) bestand aus Maschinenstahl von Krupp; dieses Material erwies sich als absolut dicht im Gegensatz zu *Rotguss*deckelscheiben, die nicht frei von Gussporen waren. Das cylindrische Verschlussstück war unten bei *R* (Fig. 1) conisch abgedreht, es wurde auf eine congruente conische Ringfläche *R* im Innern des Cylinders aufgeschliffen. Durch eine Ueberwurfmutter *U* wurde das Verschlussstück *A* eingepresst. Diese Art der Dichtung ohne Dichtungsringe

1) G. Wetzstein, Wied. Ann. 68. p. 441. 1899.

2) Das Manometer wurde an einer Cailletet'schen Presse mit einem Präcisionsmanometer verglichen, welches in der Physik.-Techn. Reichsanstalt geächtet war.

(Kupfer, Asbest, Gummi etc.) war notwendig, um bei der Versuchsreihe I (vgl. unten) den am Verschlussstück befestigten Viscositätsapparat stets gleich tief in das Quecksilber des Compressionscylinders einzutauchen. Zum Anziehen der Ueberwurfmutter dienten zwei an der Zimmerdecke aufgehängte, 65 cm lange Mutterschlüssel S_1 und S_2 (Fig. 2). Mittels einer der Kuppelung zwischen Eisenbahnwagen ähnlichen Spannvorrichtung T (Fig. 2) liess sich die Dichtung leicht bewerkstelligen. Durch das Verschlussstück waren zwei Kupferdrähte C_1, C_2 (Fig. 1) isolirt und dicht durchgeführt. Das zu diesem Zweck verwandte Material war Vulkanfiber.

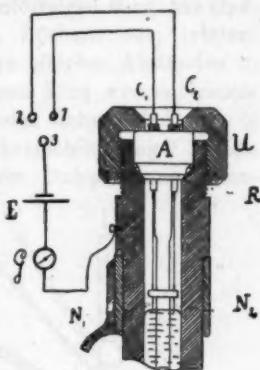


Fig. 1.

Der Presscylinder wurde von einem dreibeinigen Traggestell T (Fig. 3) aufgenommen, letzteres hing vermittelst des Dreiecks D an der losen Rolle R eines Differentialflaschenzuges, der an der Zimmerdecke befestigt war; so konnte bequem der Presscylinder gehoben und gesenkt werden. Bei den Versuchen war er in einem grossen Wasserbad W eingetaucht.

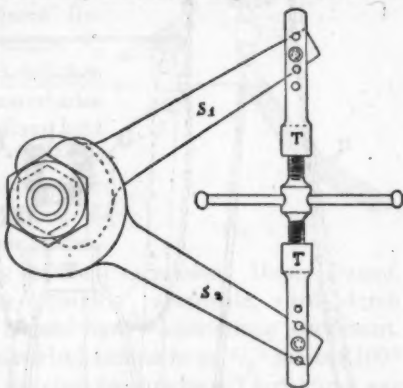


Fig. 2.

3. Dieses bestand aus einem Holzbottich mit doppeltem Boden, 70 cm weit, 95 cm hoch, der mit Wasser gefüllt wurde. Oben war ein Ueberaich angebracht.

Zum Erwärmen des Wasserbades wurde Dampf benutzt. Derselbe wurde einem grossen Dampfkessel der Centralheizung der Technischen Hochschule entnommen, es blieb der Dampf-

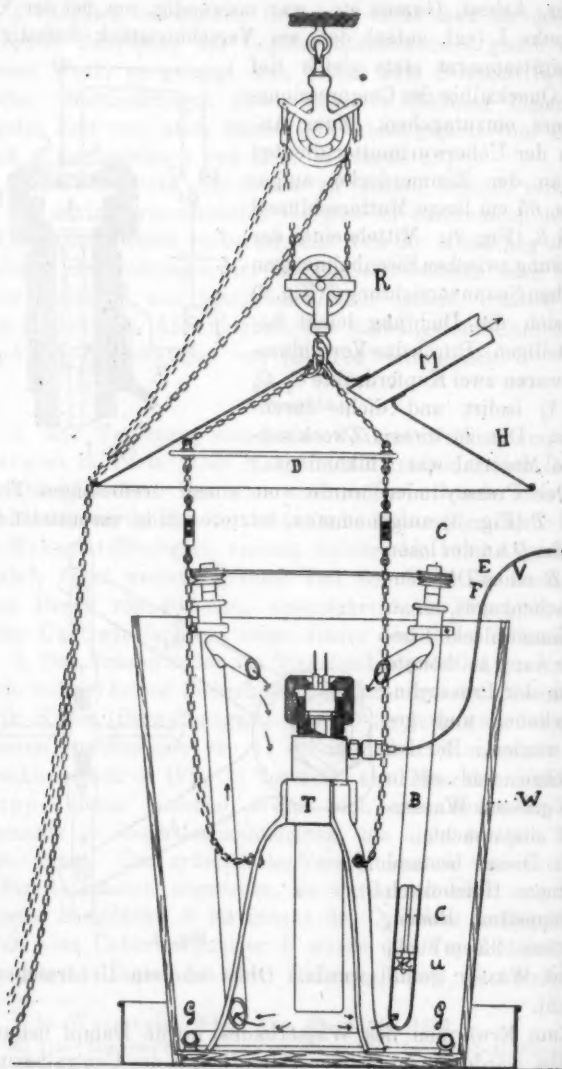


Fig. 3.

druck während der Dauer eines Versuches so gut wie constant. Der Dampf strömte durch einen, auf dem Boden des Bottichs liegenden, einseitig geschlossenen kreisförmigen Ring aus Gasrohr GG (Figg. 5 u. 3) aus kleinen Löchern aus; letztere waren auf der Oberseite des Ringes in gleichen Abständen in grosser Zahl, ca. 50, angebracht. Dieser Ring war mit einem an der Innenwand des Bottichs liegenden Rohrstück S (Fig. 5) verbunden, welches durch eine Schlauchverschraubung V mittels eines Panzerdampfschlauches P an die Dampfleitung L angeschlossen wurde (Figg. 5 u. 4). Am Ende der Dampfleitung L (Fig. 4) sassen drei Ventile. Zum Erwärmen des Wasserbades auf eine bestimmte Temperatur war das grosse Ventil V geöffnet, die beiden kleinen Ventile V_2 und V_1 geschlossen. Um die Temperatur des Wasserbades constant zu halten, wurde das grosse Ventil V geschlossen und es war durch Reguliren des kleinen Ventiles V_2 möglich, die ziemlich beträchtlichen Wärmeverluste des Wasserbades infolge Verdunstung, Leitung und Strahlung zu decken. Ein Ansammeln von Condensationswasser in der langen Dampfleitung L wurde durch beständiges Offenhalten von V_1 (nur wenig geöffnet) vermieden. Dieser Dampf, der aus der Nebenleitung l durch V_1 abströmte, wurde durch einen Wasserstrahl im Ablauf der Wasserleitung condensirt. Das ca. 350 l fassende Wasserbad konnte in ca. $\frac{3}{4}$ h bis auf 100° erwärmt werden. Durch die eben beschriebene Vorrichtung war es nun möglich, bei minimaler Dampfzufuhr unter Ausschluss des Condensationswassers die Temperatur im Wasserbad bis auf geringe Schwankungen von $\frac{1}{20} - \frac{1}{10}^\circ \text{C.}$ stundenlang constant zu erhalten. Dabei zeigte es sich, dass die Constanz der Temperatur bei höherer Temperatur im allgemeinen leichter zu erhalten war als bei mittleren Temperaturen.

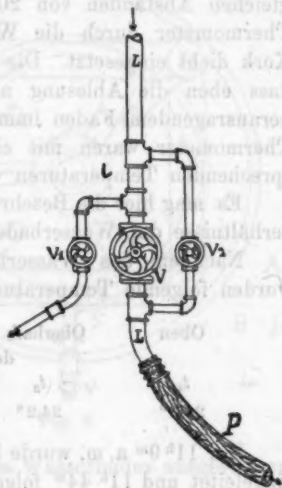


Fig. 4.

Die aus dem Wasserbad aufsteigenden Dämpfe wurden durch einen helmartigen, 1 m über dem Cylinder hängenden Blechschirm *H* (Fig 3) in eine weite Rohrleitung *M* von einem Ventilator angesaugt und in einem Wasserablauf weiterbefördert. Der Ventilator wurde durch einen Elektromotor angetrieben.

Bei der verhältnismässig grossen Höhe des Wasserbades war das Temperaturgefälle in verticaler Richtung nicht unbeträchtlich. Die Temperaturunterschiede von oben gegen unten überstiegen bei höherer Temperatur 1°. Es waren in gleichen Abständen von 20 cm in verschiedenen Höhen vier Thermometer durch die Wand des Wasserbades mittelst Kork dicht eingesetzt. Die Scalen ragten nur so weit heraus, dass eben die Ablesung noch möglich war; so fiel die bei herausragendem Faden immer unsichere Correction fort. Die Thermometer waren mit einem Normalthermometer bei entsprechenden Temperaturen verglichen.

Es mag hier die Beschreibung folgen über die Temperaturverhältnisse des Wasserbades.

Nachdem das Wasserbad über Nacht ruhig gestanden, wurden folgende Temperaturen abgelesen:

Oben	Oberhalb der Mitte	Unterhalb	Unten
t_4	t_3	t_2	t_1
24,5°	24,2°	24,1°	24,0°

Um 11^h 9^m a. m. wurde bei ganz geöffnetem Ventil *V* Dampf eingeleitet und 11^h 44^m folgende Thermometerstände gefunden:

t_4	t_3	t_2	t_1
62,0°	61,3°	60,9°	60,8°

Während also bei ruhig stehendem Wasserbad bei Zimmertemperatur Differenzen zwischen oben und unten bis 0,5° C. sich zeigten, überstiegen dieselben 1° bei höherer Temperatur, obwohl der Dampf in gewissem Sinne rührte; er entströmte ja den 50 Oeffnungen, die über den Umfang des Wasserbades gleichmässig verteilt waren. Bei der grossen Weite des Wasserbades zeigten sich auch in horizontaler Richtung beträchtliche Temperaturunterschiede, es handelte sich deshalb um eine ausgiebige Rührvorrichtung.

4. Da der grösste Teil des Wasserbades durch den Presscylinder mit seinem Traggestell und Ketten, den Dampf und Kaltwasser zuführenden Rohrleitungen in Anspruch genommen war (Fig. 3) so empfahlen sich Schraubenrührer, wie sie z. B. auch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt¹⁾ zu Thermometervergleichen bei höheren Temperaturen angewandt werden. Doch weicht die in diesem Falle angewandte Construction etwas ab. In einem unten offenen, oben geschlossenen Messingrohr *B* (Fig. 3) sitzt eine Drehungsaxe *C*, die unten bei *u* zwei Schraubenflügel trägt nach Art einer archimedischen Schraube. Ausserhalb des Messingrohres (über den Rand des Bottichs hervorragend) trägt die Axe zwei Schnurläufe *EF*. Wird die Axe in rasche Rotation versetzt, so wird das von unten angesaugte Wasser gehoben und durch ein Ansatzrohr *S* gegen die Mitte des Wasserbades ausgestossen.

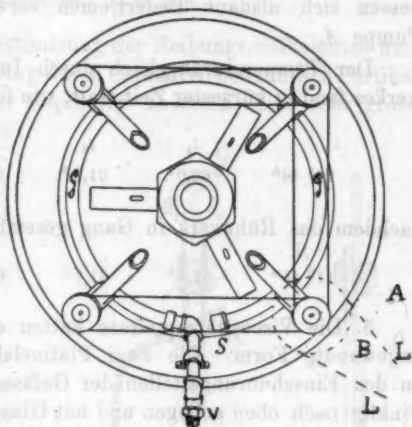


Fig. 5.

Vier solcher Pumpen (Fig. 5) waren symmetrisch über den Umfang des Bottichs verteilt, an der Innenwand desselben befestigt und die Schnurläufe paarweise durch Treibriemen *R* ohne Ende verbunden. Die eine Axe *A* trug ausser den Schnurläufen noch eine Riemenscheibe *B*, die durch einen Lederriemen *L* von einem Elektromotor angetrieben wurde. Als Transmissionsriemen liess ich Gummiseile mit kräftigen Hanfeinlagen anfertigen, die sich in dem dampferfüllten Raume oberhalb des Wasserbades, bei der grossen Tourenzahl und dem geringen Durchmesser der Schnurläufe gut bewährten.

1) A. Mahlke, Zeitschr. f. Instrumenk. 13. p. 197. 1893; 14. p. 73. 1894.

Alle anderen gewöhnlich gebräuchlichen Transmissionsmaterialien (Leder, Saiten, Draht, Schnüre etc.) konnten für den gegebenen Fall nicht in Anwendung kommen.

Bei längerem Betriebe des Rührwerkes kamen allerdings doch Streckungen der Gummiseile vor. Diesem Missstande wurde dadurch abgeholfen, dass die Pumpen von Zeit zu Zeit versetzt wurden. Der Antrieb von drei Pumpen durch eine gemeinsame Welle würde sich wohl günstiger gestalten, es liessen sich alsdann Lederriemen verwenden, wie bei der Pumpe A.

Der Temperatenausgleich durch Ingangsetzen des Rührwerkes fand in kürzester Zeit statt, wie folgender Versuch zeigt:

	t_1	t_2	t_3	t_4
11 ^h 44 ^m	62,0°	61,3°	60,9°	60,8°

nachdem das Rührwerk in Gang gesetzt:

	t_1	t_2	t_3	t_4
11 ^h 45 ^m	61,6°	61,7°	61,6°	61,6°

5. Die Viscositätsapparate hatten die von Hrn. Cohen¹⁾ angewandte Form. Die zwei Platinelektroden $E_1 E_2$ (Fig. 6) an den Einschnürungsstellen der Gefässe waren aussen rechtwinklig nach oben gebogen und mit Glas so weit umschmolzen, dass zur Isolation der stromzuführenden Drähte vom umgebenden Quecksilber ein Kautschuckschlauch darüber geschoben werden konnte. Diese kurzen Schlauchstücke waren über enge Glasröhren gezogen, letztere isolierten die mit den Platinelektroden verlöteten Kupferdrähte C_1, C_2 vom Quecksilber und dem Compressionscylinder.

Da die Versuche in dem Temperaturintervall von 15° bis 100° C. ausgeführt wurden, so hätten bei Anwendung eines und desselben Apparates die Durchflusszeiten bei den niederen Temperaturen Stunden in Anspruch genommen. Es empfahl sich daher, jeweils zwei Apparate zu verwenden, einen mit weiterer Capillaren $d = 0,106$ mm für das Temperaturintervall 15–60° und einen zweiten mit $d = 0,100$ mm für das obere Temperatur-

1) E. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 686. 1892.

intervall 60—100°. Bei der grossen erforderlichen Länge der Capillaren (bis 40 cm) war es oft schwierig, gut calibrirte Stücke von passendem Querschnitt zu finden. Ich theile im Folgenden das Resultat einer Calibrirung einer solchen beliebigen Capillaren mit, die zu den Versuchen verwendet wurde. Die Fadenlänge betrug an den verschiedenen Stellen der Capillaren:

51,06, [51,15, 51,21, 51,21, 51,29, 51,37, 51,15, 51,14,]
51,40, 51,80, 51,21 mm.

6. Da bei der Bestimmung der Reibungscoefficienten nach der Methode der Strömung durch Capillaren bekanntlich Partikelchen, die sich in der Capillaren absetzen, eine sehr grosse Fehlerquelle bilden, so wurde die grösste Sorgfalt auf Füllung der Viscositätsapparate mit absolut staubfreiem Wasser verwendet. Es

geschah folgendermaassen: Eine Glaskugel *G* (Fig. 6) von hinreichender Wandstärke war mit drei Stützen versehen, in den einen war ein Thermometer *t* eingeschliften, dessen Scala von 20—100° sich ausserhalb der Kugel befand; an den mittleren war ein durch den Glashahn *h* vom Innenraum der Kugel absperrbares Schliffstück angeschmolzen, das zum Anschluss der Viscositätsapparate diente; der

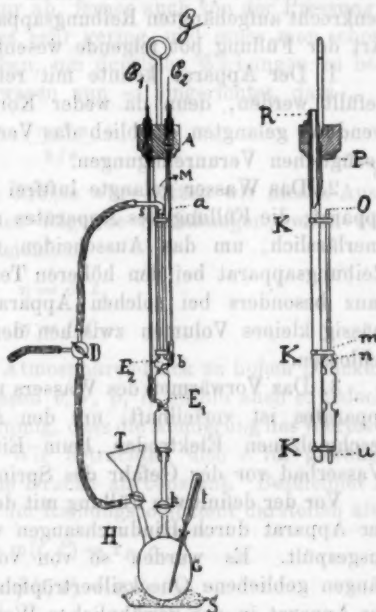


Fig. 6.

dritte Stützen trug einen kleinen Trichter *T*, der durch den Dreiweghahn *H* von der Kugel abgeschaltet werden konnte. Bei entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *D* wurde durch den

Trichter destillirtes Wasser eingefüllt. In dem Trichter lag ein gehärtetes Filter, welches alle feinen Partikelchen des Wassers zurückhielt und auch seinerseits keine Fäserchen an das Filtrat abgab. Durch die Verbindung mit einer Bunsen'schen Wasserstrahlpumpe konnte das Wasser luftfrei gemacht werden; gleichzeitig wurde das Wasser erhitzt. Sämtliche Hähne und Schläffe waren selbstverständlich ungefettet. Da sie leicht mit Wasser in Berührung zu bringen waren, so hielten sie stets dicht. Am Ende der Capillaren bei *a* wurde ein Schliffstück *s* aufgesetzt, welches behufs Füllung des Viscositätsapparates durch den Dreiweghahn mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wurde. Die Kugel *G* stand auf einem Sandbad *8*. Es war so möglich, den Wasserfüllapparat mit seinem Schliff ohne Zwang an den senkrecht aufgehängten Reibungsapparat anzuschliessen. Diese Art der Füllung bot folgende wesentlichen Vorteile:

1. Der Apparat konnte mit reinem, destillirtem Wasser gefüllt werden, denn da weder Kork noch Gummi zur Verwendung gelangten, so blieb das Versuchswasser frei von diebstützlichen Verunreinigungen.

2. Das Wasser gelangte luftfrei direct in den Viscositätsapparat; die Füllung des Apparates mit luftfreiem Wasser war unerlässlich, um das Ausscheiden von absorbirter Luft im Reibungsapparat bei den höheren Temperaturen zu vermeiden, ganz besonders bei solchen Apparaten, die ein verhältnismässig kleines Volumen zwischen den Elektroden E_1 , E_2 einschlossen.

3. Das Vorwärmen des Wassers und hiermit des Reibungsapparates ist vorteilhaft, um den Apparat mit seinen eingeschmolzenen Elektroden beim Eintauchen in das heisse Wasserbad vor der Gefahr des Springens zu schützen.

Vor der definitiven Füllung mit dem Versuchswasser wurde der Apparat durch Hindurchsaugen von Wasser bez. Alkohol ausgespült. Es wurden so von vorhergehenden Versuchen hängen gebliebene Quecksilbertröpfchen entfernt. Nun wurde der Apparat in der gewöhnlichen Weise durch Hindurchsaugen von Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Wasser gereinigt und hiermit die Capillare *gut* benetzt.

Relative Bestimmungen.

1. Durch ein Capillarrohr von der Länge l und dem Halbmesser r fliesst unter dem constanten Druck p in der Zeit τ ein Flüssigkeitsvolumen v aus (Poiseuille)

$$v = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot p \cdot \tau.$$

Der Reibungscoefficient η ergibt sich aus dieser Gleichung

$$\eta = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4 p}{l v} \tau.$$

Der Reibungscoefficient η hängt jedoch noch in hohem Maasse von der Temperatur ab, ferner auch von der Pressung; jedoch ist letzterer Einfluss sehr gering, und muss man schon zu hohen Drucken übergehen, um deutliche Wirkungen zu bekommen. Die Versuche waren nun so eingerichtet, dass

$$\frac{\pi r^4 p}{8 l v}$$

eine annähernd constante Grösse war; setzen wir diesen Ausdruck gleich c , so bestehen folgende Beziehungen, wenn wir mit t die Temperatur bezeichnen,

$$\eta = c \cdot t,$$

$$\eta = f(t).$$

Beim Uebergang von Atmosphärendruck zu hohen Drucken ändern sich nun alle Grössen v , r , p , l , mithin auch c ; jedoch zeigt eine genauere Berechnung, dass die Aenderung des Wertes c zu vernachlässigen ist.¹⁾ Wir betrachten also c für gewöhnlichen Druck und für hohe Drucke als constant. Bezeichnet P die Pressung, so lässt sich der Reibungscoefficient darstellen als:

$$\eta_P = \varphi(t, P) = \tau_P \cdot c,$$

$$\eta_0 = \varphi(t, 0) = \tau_0 \cdot c;$$

hieraus folgt:

$$\frac{\eta_P}{\eta_0} = \frac{\varphi(t, P)}{\varphi(t, 0)} = \frac{\tau_P}{\tau_0}.$$

1) E. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 670. 1892.

Die procentischen Aenderungen der Viscosität bei der Temperatur t und dem Druckunterschiede P sind dann dargestellt durch den Ausdruck:

$$\frac{\eta_P - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = \frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100.$$

Im allgemeinen richtete ich die Versuche so ein, dass bei gleicher Temperatur die Ausflusszeiten beobachtet wurden, zuerst bei gewöhnlichem Druck:

$$P = 0, \quad \tau = \tau_0,$$

$$P = P, \quad \tau = \tau_P.$$

Ich führe als Beispiel einige Versuche an:

Versuche bei 70° C.

Nr.	Druck P	Temp. t	Ausflusszeit τ
62	0 Atm.	70,15° C.	1215,7 sec
64	0	70,20	1214,3
61	400	70,10	1252,8
63	400	70,15	1251,0

Versuche bei 80° C.

56	0	79,8	1067,8
57	0	79,9	1066,5
59	400	79,9	1103,6
60	400	79,9	1104,4

Nicht immer waren wie in den oben mitgeteilten Versuchen die Temperaturen bei gewöhnlichem Drucke und bei hohem Drucke einander gleich. Bei abweichenden Temperaturen wurden aus den Versuchen bei gewöhnlichem bez. bei hohem Drucke zwei mittlere Durchflusszeiten für zwei mittlere Temperaturen berechnet. Alsdann wurde die Ausflusszeit des Versuches bei gewöhnlichem Druck auf die Mitteltemperatur für hohen Druck reducirt. Zu dieser Reduction wurden die Tabellen von Landolt und Börnstein¹⁾ über die Abhängig-

1) Phys.-Chem. Tabellen von H. Landolt u. R. Börnstein, p. 111. 118. 1894.

keit der Zähigkeit des Wassers von der Temperatur, ferner die Resultate der Herren Rodger und Thorpe¹⁾ benutzt.

Als Beispiel mögen die Versuche bei 55–57° hier ihre Stelle finden:

Nr.	P	t	τ
51	0	55,3	1512,1
52	0	55,7	1506,1
50	0	56,0	1495,2
48	0	56,2	1488,0
54	400	56,2	1527,8
53	400	56,6	1518,5
55	400	56,8	1514,6
(51, 52, 50, 48)	0	55,8	1500,8
(54, 53, 55)	400	56,5	1520,3
(55, 52, 50, 48)*	0	56,5	1484,0

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,5 \text{ Proc.}$$

2. Die Zeitmomente, in denen das Quecksilber im Viscositätsapparat die Platindrähte E_1 , E_2 an den Einschnürungsstellen erreichte, vgl. Fig. 6, wurden durch einen elektromagnetischen Doppelschreiber registriert. Anfangs wurde eine Halbsecundenpendeluhr von Kutter (Stuttgart), später eine Hipp'sche Uhr mit Riefler'schem Pendel benutzt. An beiden Uhren war zur Secundenangabe eine Contactvorrichtung²⁾ angebracht, welche auch bei den Uhren, die dem von Sterneck'schen Pendelapparat beigegeben werden, in Anwendung kommt (vgl. Fig. 7). Es mag hier eine kurze Beschreibung folgen. Das Hebelchen AB mit der Drehaxe C liegt mit einem bei A aufgelöteten Platinplättchen an dem Platinstift p der Stellschraube S . Es hat nämlich der eine Arm BC ein kleines Uebergewicht gegenüber dem Arm CA , so dass das Plättchen A gegen den Stift p ge-

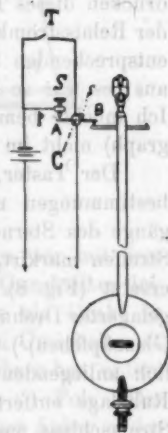


Fig. 7.

1) J. W. Rodger u. T. E. Thorpe, Phil. Trans. 185. A. II. p. 444 u. 445. 1894.

2) K. R. Koch, Relative Schwermessungen, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 297. 1898.

drückt wird. Durch eine Spirale s aus sehr dünnem Kupferdraht steht das Contacthebelchen AB mit seinem Axenlager in guter metallischer Verbindung. Die Spirale ist an ihren beiden Enden mit Schraubchen befestigt. Von der Stellschraube führt ein Draht zu dem Pol einer constanten Stromquelle, deren anderer Pol durch ein zwischengeschaltetes Relais mit dem Axenlager leitend verbunden ist. Die Stellschraube S gestattet, die Lage des Contacthebels zu fixiren und sie wird so gestellt, dass das Pendel mit seinem Arm, kurz ehe es seinen Umkehrpunkt erreicht, das Contacthebelchen für kurze Zeit abhebt, mithin bei p den Relaisstromkreis unterbricht. Der Anker des Relais schliesst den einen Stromkreis des Doppelschreibers für kurze Zeit; auf dem mit gleichförmiger Geschwindigkeit sich bewegenden Papierstreifen entstehen in *gleichen* Abständen die Secundenpunkte.

Parallel der oben beschriebenen Contact- bez. Unterbrechungsvorrichtung der Uhr lag ein Taster T . Durch Niederdrücken dieses Tasters zu bestimmten notirten Uhrzeiten wurde der Relaisstromkreis durch das Pendel *nicht* unterbrochen, die entsprechenden Secundenpunkte auf dem Papierstreifen fielen aus; es war so die Uhrzeit auf den Papierstreifen übertragen. Ich möchte bemerken, dass Uhr und Doppelschreiber (Chronograph) nicht im gleichen Raum aufgestellt waren.

Der Taster, mit welchem der Beobachter z. B. bei Zeitbestimmungen mittels des Passageninstrumentes die Durchgänge des Sternes durch die Fäden der Fadenplatte auf dem Streifen markirt, wurde durch folgende Auslösungsvorrichtung ersetzt (Fig. 8). Ein Aluminiumpendel AB mit horizontal gelagerter Drehungsaxe O (zwei Stahlspitzen in trichterförmigen Glasnäpfchen)¹⁾ wird an seinem oberen Ende durch einen seitlich anliegenden Anker a eines Elektromagneten aus seiner Ruhelage entfernt gehalten. Bewegt sich der Anker durch Stromschluss nach oben, so schwingt das Pendel durch seine Ruhelage. Nach dem Passiren der letzteren wird es durch eine Feder f festgehalten. Das untere Pendelende B , ein

1) Bei Neuconstruction ein Pendel mit Schneide mit stromzuführender dünnröhrtiger Spirale.

amalgamirter Platindraht, taucht beim Schwingen des Pendels in Quecksilber kurze Zeit unter; das Quecksilber befindet sich in einer Holzrinne *H*, die mittels einer Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden kann. Ist nun Pendel und Quecksilber in den Tasterstromkreis des Chronographen eingeschaltet (an Stelle des Tasters), so wird durch das Pendel bei *N* der Strom momentan geschlossen. Auf dem Papierstreifen entsteht durch den kurzen Stromschluss ein Punkt.

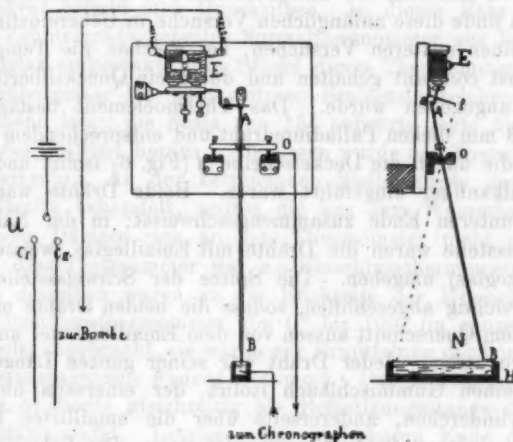


Fig. 8.

Der eine Pol eines galvanischen Elementes war mit dem Compressionscylinder und hierdurch mit dem Quecksilber leitend verbunden; von dem anderen Pol führte ein Draht zu dem Elektromagneten *E* und weiterhin zu dem Umschalter *U*. Je nach der Stellung des Umschalters lag die obere bez. untere Platinelektrode des Viscositätsapparates am + Pol. Der Stromschluss in dem Elektromagneten *E*, dessen Anker *a* das Pendel *AB* auslöst, wird durch das Quecksilber bewirkt, wenn es in dem Viscositätsapparat die betreffende Elektrode berührt. Die Verzögerungen durch das Anziehen des Ankers, das Herabfallen des Pendels bis zur Berührung mit dem Quecksilber in der Holzrinne, die Bewegung des Morsestiftes waren bei

beiden Contacten an beiden Elektroden gleich gross; sie fallen mithin heraus, da es sich ja um die Differenz zweier Uhrzeiten handelt.

3. Bei der grossen Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur (procentische Aenderung pro 1° C. bei 20° 2,4 Proc., bei 30° 1,9 Proc., bei 90° 0,8 Proc.) und bei dem zu erwartenden geringen Einfluss des Druckes führte ich, um die Temperatur im Innern des Viscositätsapparates möglichst genau zu erhalten, ein Thermoelement in den Druckraum ein und ich finde diese anfänglichen Versuche in Uebereinstimmung mit meinen späteren Versuchen, bei welchen die Temperatur möglichst constant gehalten und durch ein Quecksilberthermometer angegeben wurde. Das Thermoelement bestand aus einem 3 mm dicken Palladiumdraht und entsprechendem Eisendraht, die durch die Deckelscheibe *A* (Fig. 6) isolirt und dicht mit Vulkanfiber eingeführt waren. Beide Drähte waren an ihrem unteren Ende zusammengeschweisst; in der Nähe der Schweissstelle waren die Drähte mit Emailleglas (weisses Einschmelzglas) umgeben. Die Spitze der Schweissstelle habe ich vorsichtig abgeschliffen, sodass die beiden Drähte mit metallischem Querschnitt aussen von dem Emaillemantel umgeben zu Tage traten. Jeder Draht war seiner ganzen Länge nach durch einen Gummischlauch isolirt, der einerseits über die Fibercylinderchen, andererseits über die emailirten Drähte gezogen und mit Seide festgebunden war. Die Schweissstelle befand sich also im Innern des Druckcylinders und zwar an der Stelle, wo das Versuchswasser die Capillare verliess (bei *O* Fig. 6). Im Verlaufe der Versuche wurden jedoch ganz besonders durch die hohen Temperaturen und hohen Drucke die sonst gut isolirenden und vorzüglich dichtenden Vulkanfiberstücke infolge beträchtlicher Wasseraufnahme leitend; es gaben die Drähte einerseits (Pd, Fe), die Rotgussdeckelscheibe andererseits (x Cu + y Zn), getrennt durch die wasserhaltigen leitenden Fiberstücke Veranlassung zu elektromotorischen Kräften, welche die geringe elektromotorische Kraft des Thermoelementes weit übertrafen. Versuche, das hygroskopische Fiber durch andere Materialien zu ersetzen (Stabilit), scheiterten daran, dass die Dichtung nicht zu erreichen war. Sorgfältig emailirte Drähte (in Gaggenau, Baden) einzuführen war eben-

falls, aus demselben Grunde wie oben, erfolglos. Alle Kittversuche schlugen fehl.

Um nun über die Temperatur im Innern des Compressionsscyinders genaueren Aufschluss zu erhalten, schlug ich folgenden, auch von Hrn. Galopin¹⁾ benutzten Weg ein. Die eiserne Stange, an welcher der Viscositätsapparat befestigt war, wurde durch ein Mannesmannrohr *M* ersetzt; dasselbe war unten zusammengeschweisst, es wurde in die Deckelscheibe des Presscyinders eingeschraubt und eingelötet. Im Innern des Rohres befand sich Quecksilber. In dieses Rohr wurde ein in Zehntelgrade geteiltes Normalthermometer aus Jenenser Normalglas eingesenkt. Der Stiefel dieses Thermometers (vom Quecksilbergefass bis zum unteren Scalaende reichend) war hinreichend lang; die Scala von 15° aufwärts ragte über den Rand des Bottichs heraus. Abgelesen wurde das Thermometer mit Fernrohr. An der betreffenden Stelle wurde das Rohr mit Glasolin behandelt, sodass die aus dem Wasserbad aufsteigenden Dämpfe sich an dem Thermometer nicht condensirten. Das Thermometer war ein Einschlussthermometer. Im Innern desselben waren an der Rückseite der Milchglasscala zwei Correctionsthermometer von 0° bis 100° (in ganze Grade eingeteilt) angebracht, sie waren zur Ermittlung der Correction des herausragenden Fadens bestimmt. Das Mannesmannrohr *M* (Fig. 6) diente gleichzeitig als Befestigungsstange für den Viscositätsapparat. Letzterer war am oberen Ende der Capillaren, an der Einmündungsstelle in die Gefässe und am Ansatzröhrchen *n* mit Stabilithohlcy lindern an passenden eisernen Klemmen *K* befestigt, die ihrerseits an das Mannesmannrohr *M* angeschraubt waren. Nach einer Versuchsreihe wurde die Lötung am Mannesmannrohr rissig. In der Folge wurde das Mannesmannrohr durch einen gebohrten Flintenlauf, geliefert von der Gewehrfabrik Mauser in Oberndorf, ersetzt. Dieses Stahlrohr hatte oben eine Verdickung, sodass es möglich war, das eingeschraubte Rohr gegen die Deckelscheibe mit einem Bleiring abzudichten. Bei diesem Stahlrohr wurde keinerlei Undichtigkeit oder Deformation beobachtet.

1) Effets thermiques dus à la compression. Thèse présentée à la faculté des sciences de l'université de Genève par Paul Galopin (dans le laboratoire de M. Raoul Pictet). Genève, 1893.

Zunächst wurden nun bei verschiedenen Temperaturen Versuche über den Temperaturausgleich zwischen Wasserbad, Compressionscyliner, Versuchswasser, Quecksilber im Stahlrohr angestellt. Der ganze Apparat war so wie bei den Versuchen selbst zusammengestellt. In dem Viscositätsapparat war ein Eisenconstantanelement isolirt eingesetzt. Zur Isolation dienten dickwandige Paragummischläuche. Die Schweisstelle befand sich an der Stelle π (Fig. 6), sodass also die Temperatur des Wassers unmittelbar vor dem Eintritt in die Capillare jeweils angegeben wurde. Ein zweites Thermoelement befand sich in dem Stahlrohr an der Stelle, wo bei den Versuchen das hochempfindliche Normalthermometer sich befand.

Da in der Nähe des physikalischen Institutes elektrische Strassenbahnen vorbeiführen, ausserdem das Rührwerk und der Ventilator durch je einen Elektromotor getrieben wurden und durch das Ingangsetzen der Versuche grosse Eisenmassen ihren Ort wechselten, so konnte für die Messung der elektromotorischen Kraft der Thermoelemente nur ein Deprezd'Arsonvalgalvanometer in Betracht kommen. Von Vorteil war die grosse Empfindlichkeit und rasche Einstellung infolge der Dämpfung. Die Aichung der Thermoelemente ergab eine mit den Untersuchungen der Herren Dewar und Fleming¹⁾ gut übereinstimmende Curve. Ein drittes Thermometer war durch eine Bohrung der Deckelscheibe in das Innere des Compressionscyliners eingeführt, ein viertes schwamm auf dem Wasserbad.

Ich gebe in Fig. 9 eine graphische Darstellung des Temperaturganges und bezeichne in folgender Weise die Temperaturen der Thermometer (bez. Thermoelemente).

- t_1 Temperatur des Wassers im Reibungsapparat,
- t_2 „ „ Quecksilbers im Stahlrohr,
- t_3 „ „ „ „ Compressionscyliner,
- t_4 „ „ „ „ Wassers im Wasserbad.

Die Abscissen geben die Zeiten, die Ordinaten die Temperaturen.

Es wurde ein regelrechter Versuch angestellt. Die Tem-

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. 40. p. 95. 1895.

peratur im Wasserbad wird anfangs möglichst constant gehalten. Wie der Curvenverlauf zeigt, giebt das Thermoelement in dem Stahlrohr erst ca. 27^m nach dem Einsenken des Apparates eine Temperatur an, die mit der Temperatur des Versuchswassers im Reibungsapparat übereinstimmt.¹⁾ Während von 5^h 23^m durch Abstellen des Dampfes die Temperatur des Wasserbades sinkt, bleiben die beiden inneren Thermometer infolge der grossen Trägheit der sie umgebenden Medien zurück.

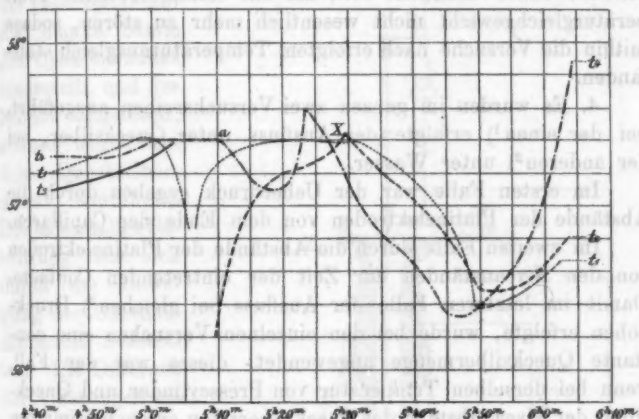


Fig. 9.

Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei einer Temperatursteigerung des Wasserbades; auch hier bleibt das innerste Thermometer (das Thermoelement im Reibungsapparat) am weitesten zurück. Der Gleichgewichtszustand wird bei sich ändernder Wasserbadtemperatur überhaupt nicht erreicht. Bleibt die äussere Temperatur aber constant, so nähern sich die inneren Temperaturen der äusseren sehr langsam.

Die Reibungsversuche selbst wurden nun so eingerichtet, dass erst nach dem Ausgleich der Temperaturen der eigentliche Versuch begann, vgl. Fig. 9 oben, Punkt X. Es wurde

1) Das Sinken der äusseren Wasserbadtemperatur bei a (Fig. 9) mag den Zeitpunkt X des Temperatenausgleiches etwas aufgeschoben haben.

also zunächst bei jedem Versuche möglichst constante Temperatur hergestellt, durch beständiges Rühren des Wassers und Reguliren des Dampfzuflusses.

Die Viscositätsapparate selbst waren so construirt, dass vom Eintauchen des Apparates in den Cylinder bis zum Eintritt des I. Contactes $\frac{1}{2}^h$ und mehr verfloss, ausserdem wurde der ganze Apparat an einem Handgriff *G* (Fig. 6) in das constant gehaltene Wasserbad hereingehängt, ebenso die 5 kg schwere Ueberwurfmutter etc., um das einmal erreichte Temperaturgleichgewicht nicht wesentlich mehr zu stören, sodass mithin die Versuche nach erfolgtem Temperatenausgleich stattfanden.

4. Es wurden im ganzen zwei Versuchsreihen ausgeführt, bei der einen¹⁾ erfolgte der Ausfluss unter Quecksilber, bei der anderen²⁾ unter Wasser.

Im ersten Falle war der Ueberdruck gegeben durch die Abstände der Platinelektroden von dem Ende der Capillaren.

Im zweiten Falle durch die Abstände der Platinelektroden von den Niveauständen zur Zeit der eintretenden Contacte. Damit im letzteren Falle der Ausfluss bei gleichen³⁾ Druckhöhen erfolgte, wurde bei den einzelnen Versuchen eine constante Quecksilbermenge angewendet; dieses war der Fall, wenn bei derselben Temperatur von Presscylinder und Quecksilber der Niveauabstand des Quecksilbers von einem bestimmten Punkt auf dem oberen Cylinderrand constant war. In dem vertical gestellten Presscylinder wurde dieser Abstand mittels eines Kathetometers in folgender Weise gemessen (Fig. 10):

Ein Ring *R* von Messing konnte auf den Cylinder aufgeschraubt werden. An diesen Ring wurde eine Zinkplatte *ZZ* zur Aufstellung des Kathetometers *K* durch Schrauben *S* befestigt. Der Kathetometerschlitten trug an Stelle des Fernrohres eine Messingstange, in welche an ihrem äusseren Ende ein hinreichend langer Eisenstab *E* mit feiner Spitze eingeschraubt wurde. Die Stellschrauben des Kathetometers standen auf Glasplättchen *g*, sodass das Kathetometer vom Compressions-

1) Versuchsreihe II.

2) Versuchsreihe I.

3) Bis auf eine Correction.

cylinder isolirt war. Kathetometer und Quecksilber waren in den Stromkreis eines galvanischen Elementes eingeschaltet, in dem sich ein Galvanoskop befand. Nachdem das Kathetometer mit der Libelle senkrecht gestellt war, wurde die Eisenspitze auf die blanke Stelle des Cylinderrandes eingestellt und der Nonius abgelesen; ebenso wurde bei dem Quecksilberniveau verfahren. Die jedesmalige Berührung liess sich durch die Bewegung der Galvanoskopnadel feststellen. Die Differenz der Ablesungen ergab den Höhenunterschied. Diese Art, mittels elektrischer Contacte die Niveautiefe des Quecksilbers im Cylinder zu bestimmen, bewährte sich sehr gut, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

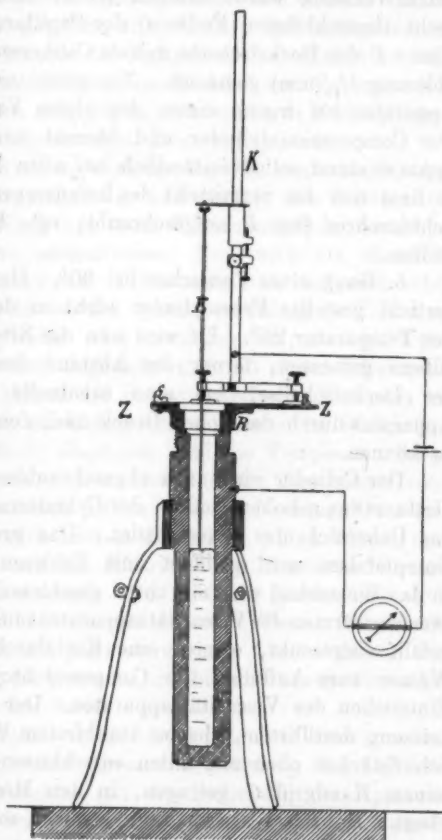


Fig. 10.

Einstellung auf den Cylinderrand	195,20	195,16	195,16
„ „ das Quecksilberniveau	96,98	96,90	96,92
Niveautiefe bei $t = 14,5^{\circ} \text{ C.}$	98,22	98,26	98,24

Dass der Viscositätsapparat selbst keine Verschiebung erfahren hatte, stellte ich in folgender Weise fest. Vor und nach jedem Versuche wurde nämlich der Abstand des oberen, senkrecht abgeschliffenen Endes *O* der Capillaren von der unteren Ebene *P* der Deckelscheibe mittels Calibermaassstabes (Nonienablesung $\frac{1}{10}$ mm) gemessen. Nie wurde eine Verrückung des Apparates bei irgend einem der vielen Versuche beobachtet. Der Compressionscylinder und hiermit auch der Viscositätsapparat stand selbstverständlich bei allen Versuchen vertical; es liess sich das vermittelst des herausragenden Thermometer-Schutzrohres (bei *R* aufgeschraubt, vgl. Fig. 6) leicht feststellen.

5. Gang eines Versuches bei 90°. Der (mit Dosenlibelle) vertical gestellte Presscylinder steht in dem Wasserbad von der Temperatur 20°. Es wird nun die Niveautiefe des Quecksilbers gemessen, ferner der Abstand des Capillarendes von der Deckelscheibe, um eine eventuelle Verschiebung des Apparates durch den hohen Druck nach dem Versuch ermitteln zu können.

Der Cylinder wird nach abgeschraubtem Ring *R* mit Zinkplatte etwas gehoben, sodass der Cylinderrand höher steht, als das Ueberaich des Wasserbades. Das grosse Ventil *V* zum Dampfeinlass wird geöffnet zum Erhitzen des Wasserbades. In das Wasserbad wird ein unten geschlossener Messingcylinder zum Vorwärmen des Viscositätsapparates mit destillirtem Wasser gefüllt eingesenkt, ebenso eine Kochflasche mit destillirtem Wasser zum Auffüllen des Compressionscylinders nach dem Eintauchen des Viscositätsapparates. Der gereinigte und mit heissem, destillirtem, absolut staubfreiem Wasser gefüllte, mit Schliffstücken oben und unten verschlossene Apparat wird, an seinem Handgriff *G* getragen, in den Messingcylinder eingehängt. Hat das Wasserbad 80° erreicht, sodass Wasserdämpfe in das Arbeitszimmer entweichen, so setzt man zum Absaugen der Dämpfe den Ventilator in Gang. Ist die Versuchstemperatur 90° erreicht, so wird das grosse Ventil *V* abgestellt und der Dampfzufluss durch das Ventil *V*₂ so regulirt, dass die Temperatur des Wasserbades constant blieb. Nachdem auch die Temperatur des Quecksilbers in der Bombe und in Messingcylinder die Wasserbadtemperatur erreicht, wird die

im Cylinder vorhandene Wasserschicht (Condensationswasser) in eine Quecksilberpipette mittels einer Bunsen'schen Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Es gelang stets einen absolut staubfreien Quecksilberspiegel ohne irgend einen Quecksilberverlust herzustellen. Das Innere des Cylinders, das Stahlrohr und die eisernen Klemmen zeigten im Verlauf der Versuche bei höheren Temperaturen eine schöne, blauschwarze Farbe (Eisenoxyduloxyd), sodass absolut kein Rost sich bildete.

Der Apparat wird zu notirter Uhrzeit eingetaucht, der Cylinder mit Wasser aufgefüllt, und mittels der Cailletet'schen Pumpe die Luft aus dem Verbindungsrohr zwischen Pumpe und Cylinder ausgestossen. Nun wird die ebenfalls im Wasserbad vorgewärmte Ueberwurfmutter aufgeschraubt, und mit den Schlüsseln und der Spannvorrichtung die Dichtung hergestellt. Der Cylinder wird herabgelassen, senkrecht gestellt, das Thermometer eingesenkt und mit einem Schutzrohr mit Schlitz (zum Ablesen der Scala) umgeben. Von zwei zu zwei Minuten werden die Temperaturen aussen im Wasserbad und innen im Stahlrohr abgelesen, und die Temperatur möglichst constant gehalten. Der Druck bleibt fast immer constant, nur in vereinzelten Fällen war ein Nachreguliren notwendig. Das Rührwerk tritt in Thätigkeit. Man konnte nun bis auf wenige Minuten den Eintritt des I. Contactes vorausberechnen; der Chronograph wird in Gang gesetzt und nach erfolgtem I. Contact die Uhrzeit mit dem Taster festgestellt.

Es handelt sich von jetzt ab um das Constanthalten der Temperatur bis zum II. Contacte, der bis auf wenige Secunden vorausberechnet werden kann.

Aeusserst praktisch war die Anwendung des Chronographen (ganz abgesehen von der *genauen* Ermittlung der Contactzeiten), da der Beobachter mit der Bedienung der Apparate und dem Notiren der Ablesungen beschäftigt, unbekümmert um das Eintreten der Contacte arbeiten konnte, wenn der Chronograph nur rechtzeitig eingeschaltet wurde.

Versuche.

1. Ich theile im Folgenden aus der Versuchsreihe, die im Wintersemester 1898/99 ausgeführt wurde und 103 Versuche enthält, einige beliebig herausgegriffene Versuche mit.

Versuche Nr. 38, 39, 40, 41, 42 bei 98°. Der Ausfluss erfolgte unter Wasser. Der Abstand des Capillarendes von der Deckelscheibe betrug vor und nach dem Versuche 104,0 mm. Die Niveautiefe war 215,8 mm.

t sei die Temperatur im Stahlrohr,
 t_a „ „ „ „ „ Wasserbad.

Benutzt wurde die Hipp'sche Normaluhr mit Riefler'schem Pendel. Eine Correction wegen des Uhganges wurde nicht angebracht, da dieselbe nur sehr gering war.

Zusammenstellung der Versuche Nr. 38, 39, 40, 41, 42.

Nr.	Druck P	Temperatur t	Durchflusszeit τ
39	0 Atm.	97,70° C.	867,23 sec
38	0	97,80	866,47
40	0	97,85	866,03
41	400	97,7	903,0
42	398	98,0	901,5

Bildet man nun die Mittelwerte aus Temperatur und Durchflusszeit, so erhält man:

Nr.	P	t	τ
(39, 38, 40)*	0 Atm.	97,78° C.	866,58 sec
(41, 42)	398	97,85	902,3

Es wurde nun zu der Mitteltemperatur der Versuche bei hohem Druck eine Durchflusszeit für den Druck $P = 0$ berechnet:

Nr.	P	t	τ
(39, 38, 40)*	0 Atm.	97,85° C.	866,0 sec
(41, 42)	398	97,85	902,3

Die procentische Aenderung der Durchflusszeit (also auch des Reibungscoefficienten)¹⁾ beträgt in der Nähe von 98° C. bei einem Ueberdruck von 400 Atm. + 4,2 Proc. Die Viscosität wird also vergrößert.

Der Viscositätsapparat wurde neu montirt und bei nahezu derselben Temperatur die folgenden Versuchsergebnisse gewonnen. Die Druckhöhe war grösser als bei den vorhergehenden Versuchen.

1) Nur annähernd richtig, vgl. weiter unten.

Nr.	P	t	τ
44	0 Atm.	97,6° C.	871,2 sec
43	0	97,7	871,0
45	400	97,6	906,2
46	400	97,7	909,3
(44, 43)	0	97,65	871,1
(45, 46)	400	97,65	907,7

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 4,2 \text{ Proc.}$$

Diese Versuche geben trotz ihrer geringen Anzahl eine hinreichend gute Uebereinstimmung mit den vorhergehenden. Da die Dichtungen des Verschlussstückes nur eine bestimmte Anzahl von Versuchen, ca. 100 aushalten, so musste auf ein Häufen der Versuche verzichtet werden.

Versuche bei 80° C.

Nr.	P	t	τ
56	0 Atm.	79,8° C.	1067,8 sec
57	0	79,9	1066,5
59	400	79,9	1103,6
60	400	79,9	1104,4

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 3,4 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 70° C.

Nr.	P	t	τ
62	0 Atm.	70,15° C.	1215,7 sec
64	0	70,20	1214,3
61	400	70,10	1252,8
63	400	70,15	1251,0

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,9 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 55—57° C.

Nr.	P	t	τ
51	0 Atm.	55,3° C.	1512,1 sec
52	0	55,7	1506,1
50	0	56,0	1495,2
48	0	56,2	1488,0
54	400	56,2	1527,8
58	400	56,6	1518,5
55	400	56,8	1514,6

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,5 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 61° C.

Nr.	P	t	τ
87	0 Atm.	60,72° C.	1058,5 sec
90	0	60,78	1056,3
89	0	60,87	1056,0
88	0	61,09	1051,5
86	500	60,61	1091,2
85	500	60,86	1089,5

$$\frac{\tau_{500} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 3,2 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 40—41° C.

Nr.	P	t	τ
66	0 Atm.	40,45° C.	1492 sec
67	0	40,55	1491
68	400	40,5	1508
69	400	40,6	1510

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 1,3 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 31° C.

Nr.	P	t	τ
72	0 Atm.	30,80° C.	1813,0 sec
70	0	30,90	1809,5
74	400	30,80	1817,6
71	400	30,94	1811,6

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 0,2 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 20° C.

Nr.	P	t	τ	Nr.	P	t	τ
82	0 Atm.	19,96° C.	2323,7 sec	76	400 Atm.	20,19° C.	2292,0 sec
77	0	20,18	2313,6	84	400	20,20	2293,6
[78	0	20,20	2325]	81	400	20,21	2295,6
79	0	20,24	2310,0	80	400	20,26	2289,2
75	400	20,17	2292,6	83	400	20,49	2281,8

Bei dem Versuche Nr. 78 wurde vor und nach dem Versuch ein winziges Partikelchen an der Capillareninnenwand beobachtet. Wie zu erwarten, wurde deshalb eine zu grosse Durchflusszeit gefunden, nämlich 2325 sec statt 2312,4 sec berechnet aus den Versuchen 77 und 79 durch lineare Interpolation.

Der Versuch wurde selbstverständlich verworfen.

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = -0,8 \text{ Proc.}$$

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Werte der procentischen Aenderungen der Durchflusszeiten bei Ausfluss unter Wasser:

Temperatur	$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100$
97,7° C.	+ 4,2
79,9	+ 3,4
70,1	+ 2,9
56,5	+ 2,5
40,6	+ 1,3
30,9	+ 0,2
20,3	- 0,8

In Fig. 11 sind die Grössen

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100$$

als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen. Trotz der sehr geringen Anzahl von Versuchen zeigt die Curve I einen stetigen Verlauf.

Diese Curve giebt uns nun, da der Ausfluss unter Wasser erfolgte, nur die procentischen Aenderungen der Durchfluss-

zeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für den Druckunterschied von 400 Atm. In der Poiseuille'schen Gleichung

$$\eta = \frac{\pi r^4 p}{8 \tau l} \cdot \tau$$

werden jedoch alle Grössen r , v , l , p durch die hohen Pressungen modificirt und wie Hr. Röntgen¹⁾ zeigte, fällt die Druckänderung am meisten ins Gewicht. Die hierdurch be-

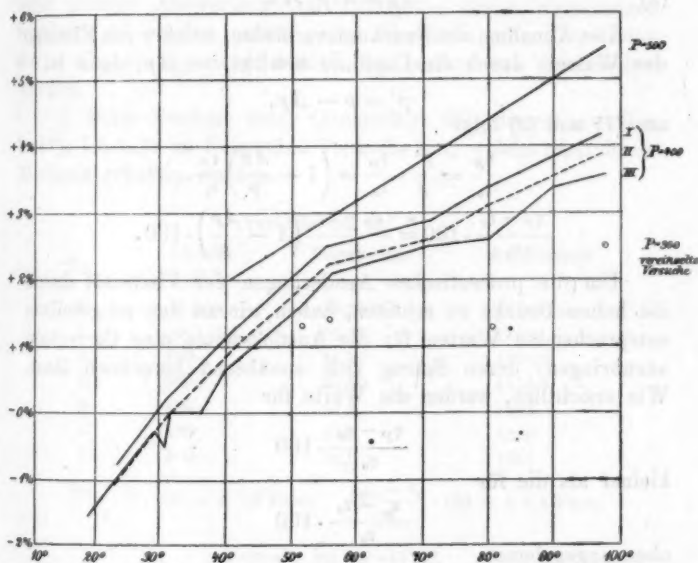


Fig. 11.

wirkte Depression des Quecksilberniveaus ist in erster Linie bedingt durch die Compression des Quecksilbers, ausserdem durch die Deformation des Presscylinders, des Stahlrohres und des Viscositätsapparates.

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 22. p. 516. 1884.

Setzen wir in der Poiseuille'schen Gleichung den Ausdruck

$$\frac{\pi}{8} \frac{r^4}{\eta l} \text{const.} = k,$$

so erhalten wir, wenn p, p^1 die Druckunterschiede bezeichnen bei gewöhnlichem bez. hohem Drucke, für die Viscositäts-coefficienten η_0 und η_P folgende Ausdrücke:

$$(1) \quad \eta_0 = k \cdot p \cdot \tau_0,$$

$$(2) \quad \eta_P = k \cdot p^1 \cdot \tau_P.$$

Die Abnahme des Druckunterschiedes, welcher das Fließen des Wassers durch die Capillare bewirkt, sei Δp ; dann ist

$$p^1 = p - \Delta p,$$

aus (1) und (2) folgt

$$\frac{\eta_P}{\eta_0} = \frac{p^1}{p} \cdot \frac{\tau_P}{\tau_0} = \left(1 - \frac{\Delta p}{p}\right) \frac{\tau_P}{\tau_0},$$

$$\frac{\eta_P - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = \frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0} \cdot \left(1 - \frac{\Delta p}{p}\right) \cdot 100.$$

Um die procentischen Aenderungen der Viscosität durch die hohen Drucke zu erhalten, haben wir an den mitgetheilten entsprechenden Werten für die Ausflusszeiten eine Correction anzubringen, deren Betrag sich annähernd berechnen lässt. Wie ersichtlich, werden die Werte für

$$\frac{\eta_P - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$$

kleiner als die für

$$\frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100$$

oben angegebenen.

Bezeichnet α die Compressibilität des Quecksilbers, v das Volumen desselben bei t^0 , q die Niveauperfläche des Hg bei eingetauchtem Apparat, dh_1 die Tieferlegung des Niveaus durch die Drucksteigerung dP , dv die entsprechende Volumenverminderung, so gelten folgende Beziehungen:

$$(1) \quad dv = \alpha \cdot v \cdot dP,$$

$$(2) \quad dv = q \cdot dh_1,$$

somit

$$dh_1 = \alpha \cdot v \cdot \frac{dP}{q}.$$

In unserem Falle war

$$v = 780 \text{ cm}^3, \quad q = 16,3 \text{ cm}^3, \quad dP = 400 \text{ kg/cm}^2,$$

mit $\alpha = 3,9 \times 10^{-7} \text{ } ^1 \text{ } ^2 \text{)}$ wird $dh_1 = 0,74 \text{ mm}$.

Eine Berechnung der Deformationen von Cylinder und Stahlrohr ergibt ein weiteres Sinken des Hg um $dh_2 = 0,3 \text{ mm}$. Da bei den Versuchen eine mittlere Druckhöhe von 33 cm angewandt wurde, so ist die Druckhöhenänderung 0,3 Proc.; die anzubringende Correction mithin gering; es soll hier auf eine genaue Auswertung der Correction nicht eingegangen werden, da weiter unten einige Versuche, die Depression $dh = dh_1 + dh_2$ experimentell zu bestimmen, beschrieben werden.

2. Beim Ausfluss unter Quecksilber fällt diese Correction fort³⁾; ich teile im Folgenden Versuche mit, welche nach dieser Methode erhalten wurden.

Versuche bei 50° C.

Nr.	Druck P	Temperatur t	Ausflusszeit τ
1	0 Atm.	50,95° C.	1174,8 sec
2	0	50,97	1168
3	300	51,57	1176,3
4	300	51,70	1168,5
5	400	51,0	1187
6	400	51,2	1198
7	400	52,0	1211

$$\frac{\tau_{300} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 1,3 \text{ Proc.}, \quad \frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 1,6 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 40—41° C.

Nr.	P	t	τ	Nr.	P	t	τ
18	0 Atm.	40,00° C.	1415,0 sec	14	400 Atm.	40,47° C.	1415,5 sec
12	0	40,06	1415,7	13	400	40,52	1413,3
11	0	40,20	1411,1	16	500	40,67	1411,3
17	400	40,30	1413	15	500	40,88	1440,0

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 0,7 \text{ Proc.}, \quad \frac{\tau_{500} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = + 2,0 \text{ Proc.}$$

1) E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. 11. p. 520. 1877.

2) H. Amaury u. Descamps, Compt. rend. 65. p. 1564. 1869.

3) E. Cohen, Wied. Ann. 45. p. 670. 1892.

Versuche bei 36° C.

Nr.	P	t	τ
20	0 Atm.	36,0° C.	1530,6 sec
19	400	35,94	1531,8

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = \pm 0,0 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 30—31° C.

Nr.	P	t	τ
22	0 Atm.	30,23° C.	1715 sec
21	0	30,29	1713
23	400	30,3	1703
24	400	30,47	1712
25	400	30,53	1703
26	400	30,58	1700

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = - 0,5 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 31° C.

Nr.	P	t	τ
29	400 Atm.	31,30° C.	1676 sec
27	0	31,50	1671
28	400	31,60	1664

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = \pm 0,0 \text{ Proc}$$

Versuche bei 33° C.

Nr.	P	t	τ
31	0 Atm.	32,83° C.	1641 sec
32	0	32,92	1614
35	0	32,92	1618
30	400	32,80	1624,6
33	400	32,90	1624,4

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100 = \pm 0,0 \text{ Proc.}$$

Es folge hier eine Zusammenstellung der procentischen Aenderungen der Reibungscoefficienten für obige Versuchsreihe; bei Ausfluss unter Quecksilber sind sie durch die procentischen Aenderungen der Durchflusszeiten gegeben.

Temperatur

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$$

30,5° C.

- 0,5

31,5

 $\pm 0,0$

32,9

 $\pm 0,0$

36,0

 $\pm 0,0$

40,3

+ 0,7

51

+ 1,6

Aus obigen Versuchen folgt mit Sicherheit, dass die Viscosität des Wassers bei einer Temperatur zwischen 30° und 40° durch den Druck von 400 Atm. nicht geändert wird, oberhalb dieser Temperatur wird der Reibungscoefficient beim Uebergang zu hohen Drucken grösser, unterhalb dieser Temperatur kleiner. (T sei die Temperatur für den Fall, dass $\eta_{400} = \eta_0$ wird.

Die Methode des Ausflusses unter Hg giebt als Fehler der Mittelwerte für die Versuche bei 30° $\pm 0,53$ Proc. Hr.

Cohen findet bei seinen Versuchen ebenfalls $\pm 0,5$ Proc. Nun ändert sich aber die Grösse

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$$

in dem Temperaturintervall $30-40^\circ$ nur um 1 Proc., mithin bedingt ein Fehler von $\pm 0,5$ Proc. die grosse Unsicherheit in der Lage der Temperatur T . Obgleich über 100 Versuche nach der Methode des Ausflusses unter Quecksilber angestellt wurden, gelang es nicht, eine stetige Curve zu erhalten, wie bei der Methode des Ausflusses unter Wasser.

Ich führe noch einige Versuche bei Ausfluss unter Wasser an.

Versuche bei 18°C.

Nr.	P	t	τ
3	0 Atm.	17,87° C.	3630,0 sec
4	0	18,05	3617,0
5	0	18,24	3602,4
2	400	18,07	3558,0
1	400	18,10	3555,0

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = -1,6 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 29°C.

Nr.	P	t	τ
9	0 Atm.	28,84° C.	2827 sec
8	0	29,75	2762
6	400	29,16	2796
7	400	29,45	2774

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = -0,3 \text{ Proc.}$$

Versuche bei $55-57^\circ \text{C.}$

Nr.	P	t	τ
16	0 Atm.	55,5° C.	1340 sec
17	0	56,7	1314
14	300	56,2	1344
13	350	55,4	1369
15	400	56,5	1347
(16, 17)	0	56,1	1327
(14)*	0	56,2	1325
(13)*	0	55,4	1341
(15)*	0	56,5	1319

$$\frac{\eta_{200} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 1,4 \text{ Proc.,} \quad \frac{\eta_{350} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 2,1 \text{ Proc.,}$$

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 2,1 \text{ Proc.}$$

Mit der Annahme, dass sich für geringe Druckunterschiede die procentische Aenderung der Viscosität proportional den Drucken ändert, kann man die obigen Werte für 300 bez. 350 reduciren auf 400 und erhält alsdann

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = 2,4 \text{ bez. } 1,9 \text{ Proc.},$$

mithin als Mittelwert 2,1 Proc. in Uebereinstimmung mit dem direct ermittelten Werte aus Versuch Nr. 15. Diese nicht ganz einwurfsfreie Art der Berechnung wurde ausnahmsweise nur in diesem Falle angewandt, um die fünf Versuche Nr. 13 bis 17 nicht unberücksichtigt zu lassen.

Versuche bei 70—71° C.

Nr.	P	t	τ
22	0 Atm.	70,4° C.	1076 sec
20	0	70,6	1078
21	0	71,0	1075
19	300	70,3	1113
23	400	70,0	1107
18	400	70,4	1113
25	400	70,6	1102
24	400	70,9	1108

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 2,5 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 79—80° C.

Nr.	P	t	τ
30	0 Atm.	79,4° C.	1554 sec
26	0	79,4	1568
31	0	79,5	1556
34	0	80,0	1554
35	0	80,1	1548
27	400	79,5	1598
33	400	79,5	1592
32	400	79,8	1594

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 2,6 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 80—81° C.

Nr.	P	t	τ
78	0 Atm.	80,8° C.	1541 sec
74	0	80,8	1535
77	0	80,9	1512
72	300	80,3	1549
75	300	80,9	1541
76	300	80,9	1564
73	fehlt		

$$\frac{\eta_{300} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 1,3 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 90—91° C.

Nr.	P	t	τ
47	0 Atm.	89,5° C.	1365 sec
53	0	89,9	1357
36	0	89,9	1375
49	0	90,1	1353
45	0	90,2	1357
42	0	90,3	1368
43	0	90,3	1359
41	0	90,3	1352
46	0	90,5	1349
44	0	90,8	1343
48	0	90,9	1348
51	400	89,5	1411
38	400	90,1	1409
37	400	90,2	1407
39	400	90,3	1403
40	400	90,5	1399
52	400	91,0	1390

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 3,4 \text{ Proc.}$$

Versuche bei 97—98° C.

Nr.	P	t	τ
57	0 Atm.	97,2° C.	1247 sec
55	0	97,3	1246
56	0	97,3	1244
58	0	97,4	1242
59	0	97,7	1240
60	0	98,4	1234
68	0	98,8	1227
69	0	98,8	1227
71	300	97,8	1273
70	400	98,3	1278
61	400	98,3	1277
63	400	98,4	1279
64	400	98,4	1276
66	400	98,6	1272
67	400	98,6	1272
62	400	98,2	1305

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100 = + 3,6 \text{ Proc.}$$

Zusammenstellung der Werte $\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$, bei Ausfluss unter Hg.

Tem- peratur	$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$	Tem- peratur	$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} \cdot 100$
98,4	+ 3,6	36,0	± 0,0
90,3	+ 3,4	32,9	± 0,0
79,6	+ 2,6	31,5	± 0,0
70,5	+ 2,5	30,5	- 0,5
56,5	+ 2,1	29,3	- 0,3
51,4	+ 1,6	18,1	- 1,6
40,3	+ 0,7		

3. Vergleicht man die Werte der vorstehenden Tabelle mit den entsprechenden auf p. 622 gegebenen, so findet man, dass die Methode des Ausflusses unter Wasser grössere Werte liefert. Dieses rührt von der oben erwähnten Depression des Quecksilberniveaus her. Es wurde nun direct experimentell die Correction der Druckhöhenänderung zu bestimmen gesucht. Es geschah dies durch Bestimmung der Hebung des Viscositätsapparates hinsichtlich des Quecksilberniveaus in folgender Weise:

Oberhalb des Hg-Niveaus bei eingetauchtem Apparat waren an dem Stahlrohr mittels einer eisernen Klemmvorrichtung durch Stabilit vom Stahlrohr isolirt zwei Nadeln N_1 , N_2 be-

festigt (Fig. 1). Die Nadelspitzen befanden sich in verschiedener Höhe, sie waren bei eingesenktem Apparat im Quecksilber untergetaucht. Die Nadeln waren mit den Kupferdrähten in metallischer Verbindung. Der Viscositätsapparat war abmontiert, da die Volumverminderung seiner Glasmasse durch die Compression zu vernachlässigen ist gegenüber der Volumverminderung der Quecksilbermasse. Von den Kupferdrähten führten zwei Drähte über einen Umschalter $\frac{2}{3}$ zu einem galvanischen Element E und einem Galvanoskop G und zurück zum Cylinder. Wurde nun Druck mittels Glycerin (um ein Oxydiren der Nadelspitzen zu vermeiden) in dem Presscylinder hergestellt, so verliess bei einem bestimmten Drucke das Quecksilber zuerst die oberste Spitze, der Stromkreis wurde unterbrochen; das Galvanoskop zeigte die Unterbrechung an. Nachdem durch den Umschalter in der Stellung 23 der Stromkreis wieder geschlossen war, wurde bei weiterer Drucksteigerung durch das sinkende Quecksilberniveau der Stromkreis an der Nadelspitze N_2 unterbrochen. Selbstverständlich wurde der Temperatenausgleich zwischen innen und aussen abgewartet, da die Drucksteigerung von einer Temperaturerhöhung begleitet ist. Der Presscylinder stand senkrecht (mit Dosenlibelle eingestellt), und hiermit die untere Ebene der Deckelscheibe horizontal, also parallel dem Quecksilberniveau. Gemessen wurden nun die senkrechten Abstände der Nadelspitzen von der Deckelscheibe. Es ergab sich aus mehreren Bestimmungen als Verticalabstand der Spitzen 0,40 mm. Die erste Spitze wurde vom Quecksilber bei 90 Atm. verlassen, die zweite bei 250 Atm. Bei einem anderen Versuche waren die entsprechenden Drucke 65 bez. 235 Atm. Eine Druckzunahme von 160 bez. 170 Atm. bewirkt ein Sinken des Quecksilbers um 0,40 mm. Hieraus ergibt sich für 400 Atm. bei der angewandten Quecksilbermenge von 750 cm³ eine Depression des Quecksilberniveaus von 1 mm. Bei der angewandten mittleren Druckhöhe von ca. 33 cm wird die Druckhöhe unter dem Druck von 400 Atm. um 0,3 Proc. verringert, mithin die Ausflusszeit entsprechend vergrössert. Der Ueberdruck p ist gegeben durch das Product $h(s - \sigma)$, wenn s und σ die specifischen Gewichte des Quecksilbers bez. des Wassers bezeichnen, h sei die mittlere Druckhöhe. Bezeichnet α und λ die Compressibilitätscoefficienten

von Quecksilber bez. Wasser, dh die experimentell ermittelte Niveausenkung (herrührend von der Compression des Hg und den Deformationen des Cylinders), dL die Kürzung des Viscositätsapparates (L gemessen vom Capillarende bis zur Mitte des Gefässes zwischen den Elektroden), so wird, wenn p , p^1 die Ueberdrucke bei $P = 0$ und $P = P$ bezeichnen,

$$\begin{aligned} p^1 &= h^1 (s^1 - \sigma^1) \quad | \quad h^1 = h - dh - dL \\ p &= h (s - \sigma) \quad | \\ \frac{p^1}{p} &= \left(1 - \frac{dh + dL}{h}\right) \left(1 + \frac{s\sigma - \sigma\lambda}{s - \sigma} P\right) \\ &= 1 - \frac{dh}{h} - \frac{dL}{h} + \frac{s\sigma - \sigma\lambda}{s - \sigma} P. \end{aligned}$$

Mit $h = L = 330$ mm wird nach der Elasticitätstheorie $dL = 0,1$ mm; dh ist nach meinen Bestimmungen 1 mm. Mit den Werten $\kappa = 39 \times 10^{-7}$ und $\lambda = 40,1 \times 10^{-6}$ wird

$$\frac{s\sigma - \sigma\lambda}{s - \sigma} P = 0,0004, \quad \frac{dL}{h} = 0,0003.$$

Somit fallen die kleinen Grössen

$$\frac{dL}{h} \quad \text{und} \quad \frac{s\sigma - \sigma\lambda}{s - \sigma} P$$

weg, und man erhält für den Ausfluss unter Wasser

$$\frac{p^1}{p} = \left(1 - \frac{dh}{h}\right) = 1 - 0,003;$$

(bei Ausfluss unter Hg wird $dh = 0$, somit $p^1 = p$) beim Ausfluss unter Wasser wird hiernach die Druckhöhe durch die Drucksteigerung um 0,3 Proc. verringert, infolge dessen ergibt sich eine um denselben Betrag zu grosse Durchflusszeit. Es geben also die um 0,3 Proc. verminderten Werte

$$\frac{\tau_P - \tau_0}{\tau_0} 100$$

die wahren procentischen Aenderungen der Viscosität durch den Einfluss des Druckes. Dieses Resultat zeigt sich in Uebereinstimmung mit der p. 625 mitgetheilten Berechnung aus der Compression des Quecksilbers und den Deformationen von Cylinder und Stahlrohr. In der That nähern sich die Werte

$$\frac{\tau_{400} - \tau_0}{\tau_0} 100 \quad (\text{Curve I, Fig. 11})$$

bei Ausfluss unter Wasser nach Anbringen der Correction (Curve II, Fig. 11) den Werten

$$\frac{\eta_{400} - \eta_0}{\eta_0} 100 \quad (\text{Curve III, Fig. 11}).$$

Das Wasser besitzt also in der Nähe von 32° einen kritischen Punkt hinsichtlich der Viscosität, d. h. bei Wasser von 32° ist der Reibungscoefficient vollständig unabhängig von der Pressung, unter welcher dasselbe steht. (Minimum der spezifischen Wärme bei ca. 30° ?)

Im Folgenden fasse ich die Resultate der Untersuchung zusammen.

1. In Uebereinstimmung mit den Herren v. Röntgen, Warburg und Sachs, und Cohen finde ich, dass die Viscosität des Wassers durch Druck bis zu Temperaturen von ca. 32° C. verringert wird.

2. Solange die Viscosität unter dem Einfluss des Druckes verringert wird, nimmt der Einfluss des Druckes mit steigender Temperatur ab; bei derselben Temperatur ist die Verringerung um so grösser, je höher die angewandten Drucke sind. Meine Versuche bestätigen die von Hrn. Cohen gefundene Gesetzmässigkeit.

3. Während bisher ein Minimum der Viscosität des Wassers nicht gefunden wurde, habe ich nachgewiesen, dass in der Nähe von 32° der Reibungscoefficient durch eine Drucksteigerung von 400 Atm. nicht geändert wird.

4. Oberhalb dieser Temperatur wird die Viscosität durch den Druck von 400 Atm. vergrössert, unterhalb derselben verringert. Man hatte bisher nur eine Verringerung der Viscosität durch Druck gefunden.

5. Die Zunahme der procentischen Aenderung der Viscosität oberhalb des kritischen Zustandes (ca. 32° bei dem Druck von 400 Atm.) ist bei constantem Druck um so grösser, je höher die Temperatur. Sie beträgt in der Nähe von 100° bei 400 Atm. ca. 4 Proc.

6. Bei höheren Temperaturen ist die Zunahme der Viscosität bei derselben Temperatur um so grösser, je höher der Druck ist (gültig für das Druckintervall 300—500 Atm.).

Zum Schluss möchte ich Hrn. Professor Dr. K. R. Koch für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung und seine mannigfachen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Stuttgart, Physik. Institut der Technischen Hochschule,
März 1901.

(Eingegangen 27. März 1901.)

7. Photographie der ultraroten Spectren der Alkalimetalle; von Hans Lehmann.

(Hierzu Taf. II, Figg. 1–12.)

(Auszug aus der Freiburger Dissertation.)

Einleitung.

§ 1. Gerade vor 100 Jahren sind die ultraroten Strahlen von dem Astronomen William Herschel im Sonnenspectrum entdeckt worden. Aber erst nach der Schöpfung der Spectralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen haben Forscher Untersuchungen über die ultraroten Emissionsspectren glühender Metaldämpfe angestellt. Den Anfang damit machten H. Becquerel und Abney. Ersterer beobachtete mit Hülfe seiner phosphorographischen Methode ultrarote Emissionsspectren einer Reihe von Metallen.¹⁾ Die äussersten von ihm nachgewiesenen Linien besitzen eine Wellenlänge von 1360μ . Die Methode Becquerel's ermöglicht jedoch keine Trennung von Doppellinien. Diese Trennung gelang dagegen Abney durch Photographie mit seinen besonders präparirten Bromsilberplatten.²⁾ Dieser Forscher fand aber nur einige Linien weniger Elemente. Die grösste von ihm im Emissionsspectrum erreichte Wellenlänge beträgt 866μ . Später haben auch andere Forscher ultrarote Emissionsspectra zu photographiren versucht. So bediente sich Hr. Runge³⁾ nach H. W. Vogel's Methode optisch sensibilisirter Platten, mit denen er das rote Argonspectrum bis 801μ photographiren konnte.

Eine andere Methode zur Untersuchung ultraroter Spectren ist die des Bolometers. Mit diesem Instrument untersuchte Snow⁴⁾ die ultraroten Spectren der Alkalien. Bei allen Alkalien fand er jedoch fast dieselben Linien.

1) H. Becquerel, *Ann. de chim. et phys.* 30. p. 5. 1883.

2) W. Abney, *Phil. mag.* 7. p. 313. 1879; *Proc. Roy. Soc.* 32. p. 447. 1881.

3) C. Runge, *Astrophys. Journ.* 9. p. 281. 1889.

4) B. W. Snow, *Wied. Ann.* 47. p. 208. 1892.

In neuester Zeit untersuchte E. P. Lewis¹⁾ einige ultrarote Spectren mit Hülfe des Radiomikrometers, mit dem er Wellenlängen bis 1500 $\mu\mu$ nachweisen konnte. Lewis hat aber von den Alkalien Rubidium und Cäsium, von den Erdalkalien Baryum nicht untersucht, und doch ist die genaue Kenntnis der ultraroten Spectren gerade genannter Alkalien von Interesse, weil nach der von den Herren Kayser und Runge erkannten Gesetzmässigkeit im Ultrarot noch viele Linien zu erwarten sind.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Lücken in den ultraroten Bogenspectren der Alkalien und Erdalkalien auszufüllen.

Zur Untersuchung dieser Spectren bediente ich mich der photographischen Methode.

Photochemischer Teil.

§ 2. Bei der Photographie der weniger brechbaren Strahlen kommt zunächst das Verfahren von Abney²⁾ in Betracht, mit dem dieser Forscher in der Fixirung des ultraroten Sonnenspectrums grossen Erfolg hatte. Da mir jedoch die Herstellung der Platten nach Abney nicht gelang, so wandte ich sowohl das Alizarinblaubisulfid als auch das Cyanin als Sensibilisatoren an, und ich konnte mich überzeugen, dass das nach besonderem Recept präparirte Cyanin dasselbe wie Abney's Verfahren leistet.

Die Herstellungsweise meiner Alizarinblaubisulfid-³⁾Nigrosinplatten, die ich bereits an früherer Stelle beschrieben habe⁴⁾, ist folgende:

Alizarinblaubisulfid (1:500) . . .	2 ccm
Nigrosin (wasserlöslich 1:500) . . .	1 „
Ammoniak (spec. Gew. 0,91) . . .	1 „
Destillirtes Wasser	100 „
Silbernitrat (1:40)	5 Tropfen

1) E. P. Lewis, *Astrophys. Journ.* 2. p. 17, 108. 1895.

2) W. Abney, *Phil. Trans.* 2. p. 653. 1880.

3) Mit Alizarinblaubisulfid photographirt Higge, *Proc. Roy. Soc.* 49. p. 345. 1891, das Sonnenspectrum bis 840 $\mu\mu$, und Hr. G. Eberhard, *Photographische Correspondenz* 1895, bis 820 $\mu\mu$.

4) H. Lehmann, *Archiv für wissenschaftliche Photographie* 2. p. 216. Nov. 1900.

In dieser Lösung werden zwei hochempfindliche Bromsilbergelatineplatten vom Format 6×9 cm 4—5 Minuten gebadet. Die Haltbarkeit dieser Platten beträgt höchstens 4 Tage. Ihr Sensibilisationsgebiet reicht bis $920 \mu\mu$, bei langer Belichtung fällt es allmählich bis $1000 \mu\mu$ ab. Die Empfindlichkeit für dieses äusserste Gebiet wird ganz besonders dadurch gesteigert, dass man die Farbstoffe vor der Verwendung umkrystallisirt und sie dann vor jeder Lichtwirkung schützt.

§ 3. Die definitiven Versuche wurden jedoch mit Platten ausgeführt, die nach Burbank's¹⁾ Recept sensibilisirt waren. Dieses Recept wurde in folgender Weise angewandt:

1 g Cyanin wird 30—40 Minuten lang vorsichtig in einem Dampfbade erhitzt in Verbindung mit 30 g Chloralhydrat und 120 ccm Wasser. Die ganze Mischung wird heftig geschüttelt. Dann werden 8 g Chininsulfat unter Erwärmen in etwa 60 ccm Methylalkohol gelöst. 30 ccm starken Ammoniakwassers werden vorsichtig der obigen Cyaninlösung zugesetzt; unter heftiger Gasentwicklung wird Chloroform frei und Cyanin in löslicher Form an den Wänden des Gefässes abgeschieden. Nach dem Absitzen des Cyanins decantirt man die überstehende Flüssigkeit vorsichtig. Darauf wird das Cyanin in etwa 100 ccm Methylalkohol gelöst. Die Chininsulfatlösung wird hinzugefügt und dem Ganzen so lange Methylalkohol zugesetzt, bis die Mischung etwa 250 ccm beträgt.

Diese Lösung bildet die Ausgangslösung und wird ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen in vollständiger Dunkelheit aufbewahrt.

Erst in allerneuester Zeit sind über den Burbank'schen Process eingehende Untersuchungen angestellt worden²⁾: Hiernach ist der Cyanin ein jodwasserstoffsaurer Salz von unbekannter Constitution, aus dem durch Zusatz von Ammoniak die Base abgeschieden wird. Das Wichtigste an dem Process ist die abgeschiedene Base, der Zusatz von Chininsulfat ist überflüssig; denn die Abscheidung der Base durch Kalilauge und Lösung in Methylalkohol ohne Zusatz von Chininsulfat liefert einen Sensibilisator von denselben Eigenschaften.

1) Burbank, Phil. mag. (5) 26. p. 391—393. 1888.

2) G. Meyer, Physik. Zeitschr. 2. p. 6—7. 1900.

Die Bereitung des Bades geschah folgendermaassen:

Destillirtes Wasser	160 cem
Cyaninlösung nach Burbank	1 „
Ammoniak (spec. Gew. 0,91)	1 „
Silbernitrat (1:40) ¹⁾	5 Tropfen.

In dieser Lösung, welche vor dem Gebrauch stark geschüttelt wird, werden unter Bewegung der Schale zwei Platten vom Format 6×9 cm 4—5 Minuten lang gebadet. Das Trocknen der Platten geschah in einem lichtdichten Behälter, auf dessen Boden ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure stand.

Der Burbank'sche Sensibilisator ist sehr lichtempfindlich. Stellt man die noch ungebrauchte Badelösung in einem Glasgefäss in die Sonne, so ist die intensiv blaue Lösung nach 5 Minuten vollständig farblos.

Zur Sensibilisation wurden Momentplatten von Schleussner oder Lumière verwandt.

Die Empfindlichkeit der gebadeten Platten wurde im Sonnenspectrum geprüft, und es hat sich gezeigt, dass diese Burbank'schen Platten für alle Strahlen vom Ultraviolett bis weit ins Ultrarot empfindlich sind, bis auf ein schwaches Minimum zwischen b und F .²⁾ Durch Zusatz von Uranin oder Fluorescein kann man aber dieses Minimum verkleinern, da diese Farbstoffe für genannte Stelle des Spectrums sensibilisirend wirken.³⁾

Während man mit den so präparirten Platten das ganze Beugungsspectrum der Sonne vom Ultraviolett bis C ohne Gelbscheibe, die man zu diesem Zweck bei anderen Sensibilisatoren anwenden muss, noch bei Momentbelichtung erhält⁴⁾, nimmt von C an die Empfindlichkeit merklich ab, sodass zur Fixirung der Wellenlänge von etwa 1μ ⁵⁾ die Belichtungszeit von 2 Stunden nötig ist.⁶⁾

1) Der Zusatz von Silbernitrat erhöht nach Untersuchungen von Eder die Empfindlichkeit.

2) Vgl. Taf. II, Fig. 7.

3) Einmalige Versuche haben ergeben, dass der Zusatz anderer Farbstoffe, z. B. Eosin oder Alizarinblausulfid, die Wirkung des Burbank'schen Sensibilisators vernichten.

4) Vgl. Taf. II, Figg. 9—12.

5) Versuche haben gezeigt, dass der Burbank'sche Sensibilisator im prismatischen Spectrum nach einer Belichtung von 15 Minuten bis gegen 1200μ zu reichen scheint.

§ 4. Die Entwicklung geschah meist mit dem gebräuchlichen Eisenoxalat, unter Zusatz von 4 cem Bromkalium (1:10) auf 50 cem Entwickler, um Schleier zu vermeiden. — Ganz besonders schöne Resultate aber erzielt man bei Anwendung des Glycinstandentwicklers, den man als 80—100fache Verdünnung des üblichen breiigen Glycinentwicklers erhält, und der in dieser Verdünnung etwa 1 Stunde, auf 10° abgekühlt, einwirken soll. Dieser Entwickler hat die vortrefflichen Eigenschaften, glasklare Platten zu liefern, die Contraste auszugleichen und feine Strichzeichnungen gut wiederzugeben. Auch hier wurde aus obigem Grunde die gleiche Menge Bromkalium zugesetzt.

Auch die Entwicklung muss in vollständigem Dunkel geschehen, wobei dieser Standentwickler vorteilhaft ist, den man nach einiger Uebung vollständig sich selbst überlassen kann.

Das Fixiren wurde in der üblichen Weise mit unterschwefligsaurem Natron vorgenommen.

Lichtquelle.

§ 5. Zur Darstellung der Emissionsspectren wurden die Salze der betreffenden Metalle im galvanischen Bogen verdampft. Zu dem Zwecke wurde eine Lampe construiert, bei welcher die horizontalen Kohlen durch Handschrauben horizontal regulirt werden konnten. Der Kasten der Bogenlampe, an dessen Wänden sich der Metaldampf condensirte, sowie alle übrigen Teile der Lampe wurden nach jedem Versuch sorgfältig gereinigt.

§ 6. Die galvanischen Dochkohlen besaßen beide einen Durchmesser von 11 mm. Der 1 mm starke Docht wurde durch eine 3 mm weite Bohrung vollständig entfernt. Diese Bohrung diente zur Aufnahme der reinen Salze der zu untersuchenden Metalle. Die Salze, meist Chloride, oft auch Carbonate, wurden ausser Chlorrubidium und Chlorcäsium in Porzellantiegeln entwässert und pulverisirt. Das Füllen der Kohlen und Feststampfen der Salze geschah mit Instrumenten, die aus dem Eisen hergestellt waren, dessen Spectrum als Vergleichsspectrum benutzt und das auch im Ultrarot untersucht wurde.¹⁾

1) Die Resultate dieser Untersuchung werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Jede Kohle wurde in einem verschlossenen Reagenzrohr aufbewahrt. Die reine, noch nicht mit Salz gefüllte, ausgebohrte Kohle zeigte stets nur die kurzen Kohlebanden bis $820\ \mu\mu$ sowie die Kaliumdoppellinie bei $770\ \mu\mu$, welche Linie bei sämtlichen Versuchen mit auftrat, genau so wie im sichtbaren Spectrum die D-Linie. Selbst bei einer Belichtung von über 1 Stunde (die Expositionszeit der ultraroten Emissionsspectren betrug meist 20—45 Minuten) erschien ausser den genannten keine einzige Linie. Uebrigens verdrängte dichter Dampf im Bogen die Kohlebanden vollständig. Die benutzte Accumulatorenatterie besass eine Spannung von 72 Volt. Die Bogenlänge betrug 3—4 mm und wurde durch Einschalten von Widerständen und Reguliren der Kohlenabstände möglichst constant gehalten.

§ 7. Eine Linse entwarf auf dem Spalt des Spectralapparates das verkleinerte Bild des Bogens. Hierbei erlaubt der horizontal brennende Bogen nach Lockyer's „Methode der langen und kurzen Linien“ einen Schluss auf die Temperaturverhältnisse der Spectrallinien.¹⁾ Ferner laufen bei Anwendung dieser Methode die Spectrallinien auf den Photographien in Spitzen aus¹⁾, sodass die Genauigkeit der Ausmessung wesentlich gesteigert wird.

Strahlenfilter und Spectralapparat.

§ 8. Die ultraroten Spectren wurden mit einem Gitter erzeugt. Um das bei den Untersuchungen benutzte Normalspectrum von den sich über dieses lagernden Spectren höherer Ordnung zu trennen, mussten entsprechende Filter angewandt werden, und zwar musste die Abblendung der schädlichen Strahlen um so sorgfältiger erfolgen, weil die nach Burbank präparirten Platten für Strahlen aller Wellenlängen empfindlich sind.

Hierbei können nun im allgemeinen zwei Wege eingeschlagen werden: Trennung der Strahlen durch Absorption oder durch Dispersion.

In vorliegender Arbeit sind zunächst absorbirende Medien angewendet worden.

1) Beispiele hierfür vgl. Taf. II, Figg. 1—6.

Ein Filter, das Ultrarot gut durchlässt, ist eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung absorbiert bekanntlich vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 520μ , sodass es mit Hilfe dieses Filters möglich ist, das ultrarote Spectrum I. Ordnung bis zur Wellenlänge 1000μ zu untersuchen. War es nötig, das sichtbare Spectrum noch weiter abzuschneiden, so wurde eine Combination obiger ziemlich verdünnter Lösung mit einer verdünnten Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff als zu diesem Zweck sehr brauchbar befunden. Dabei muss die Jodlösung allein noch Violett durchlassen. Die Dicke der Filterschichten betrug höchstens 1 cm.

Mit concentrirter Jodlösung wurden keine guten Resultate erzielt, ebensowenig mit Kupferüberfangglas, besonders wenn letzteres noch mit Kobalt gefärbt war. Besser eignete sich als Filter für Ultrarot Goldglas.¹⁾

Die definitiven Versuche wurden jedoch mit Filtern der erwähnten Art ausgeführt. Denn die absorbirenden Medien lassen noch soviel vom sichtbaren Rot durch, dass dieses bei Spectren, die viel von dieser Lichtgattung besitzen, während der langen Exposition für Ultrarot verschleiern einwirkt, weil es beim Passiren der Glasteile und spiegelnden Flächen diffus zerstreut wird.

§ 9. Die völlige Beseitigung dieses diffusen Lichtes gelingt aber auf dem von H. v. Helmholtz²⁾ angegebenen Wege. Nach dieser Methode wird das zu untersuchende Licht durch Prisma und Linse zu einem Spectrum ausgebreitet, aus dem ein beweglicher Spalt die gewünschten Wellenlängen ausblendet. Da nun ein Prisma, wenn weisses Licht durch dasselbe hindurchgeht, diffuses Licht aller Wellenlängen nach allen Richtungen hin aussendet, so wird der Spalt ausser von dem aus-

1) Als geeignetes Filter wurde auch eine $0,25\text{ mm}$ dicke Ebonitschicht befunden. Nach Untersuchungen Abney's (Phil. mag. 11. p. 466. 1881) besitzt Ebonit bei 900μ das Maximum seiner Durchlässigkeit. Wegen seiner inhomogenen Structur liefert es jedoch unscharfe Spectren; daher wurde es zur Untersuchung der Emissionsspectren nicht benutzt. Das Sonnenspectrum konnte mit Leichtigkeit bis 1000μ durch eine solche Ebonitplatte photographirt werden. (Vgl. Taf. II, Fig. 12.)

2) H. v. Helmholtz, Physiol. Optik p. 303. 1896.

geblendeten Licht auch noch von Licht aller Wellenlängen durchsetzt. Durch Anwendung eines zweiten Prismas kann man aber das schädliche diffuse Licht von dem zu untersuchenden vollkommen trennen, denn das schädliche Licht ist jetzt zu schwach, um auch das zweite Prisma zum Aussenden diffusen Lichtes zu veranlassen.

Nach diesem Princip wurde auch für vorliegende Arbeit ein Apparat construirt, den ich im Folgenden immer kurz mit „Prismenfilter“ bezeichnen werde.

Der Strahlengang in diesem Prismenfilter¹⁾ wird durch Fig. 1 veranschaulicht.

Die Concentrationslinse L_1 entwarf ein Bild des Bogens auf dem Spalt S_1 , der von der Linse L_2 um ihre doppelte Brennweite, 24 cm, entfernt war. Durch das Prisma P_1 wurden die Strahlen auf dem Spalt S_2 zu einem Spectrum ausgebreitet, das etwa 9 mm lang war. Das Prisma P_2 stand auf einem Metallteller, der nach Art der Spectrometerteller mit einer conischen Axe auf dem Stativ des Filters drehbar befestigt war. Um dieselbe Axe, aber unabhängig von ihr, war das mit schwarzem Sametpapier innen ausgelegte Rohr, welches an seinen Enden Spalt S_1 und Linse L_2 enthielt, mittels eines Armes drehbar angebracht, sodass die Axe dieses Rohres immer nach der Drehungsaxe des Tellers hinzielte.

Das durch den Spalt S_2 dringende, schädliche diffuse Licht wurde nun durch eine der erwähnten Anordnung symmetrische Combination von Prisma P_2 und Linse L_3 abgelenkt, sodass es immer neben, niemals auf den Spalt S_3 des Spectralapparates fallen konnte. Die Symmetrieebene des gesamten Apparates, der auf ein und demselben Stativ angebracht war, wird durch die Spaltebene S_2 gebildet. In dem Rohre, in welchem der Spalt S_2 sass, war vor S_2 oben eine Oeffnung angebracht, durch welche die Einstellung des Spectrums auf S_3 beobachtet wurde, die durch Verschieben des Spaltes S_1 bewerkstelligt werden konnte. Die Stellung und Weite des Spaltes S_3 , welcher bestimmte Wellenlängen durchliess, wurde empirisch ermittelt.

L_1 , L_2 und L_3 waren gewöhnliche biconvexe Linsen. Ihre Brennweiten und Durchmesser waren so gewählt, dass die

1) Dieser Apparat wurde von dem Feinmechaniker Hrn. Elbs in Freiburg i. B. angefertigt.

Strahlenkegel sowohl die Linsen L_2 und L_3 als auch die Collimatorlinse L_4 des Spectralapparates vollständig ausfüllten.

Die Prismen P_1 und P_2 waren beide in jeder Beziehung vollkommen gleich, da sie aus einem Glasprisma durch einen

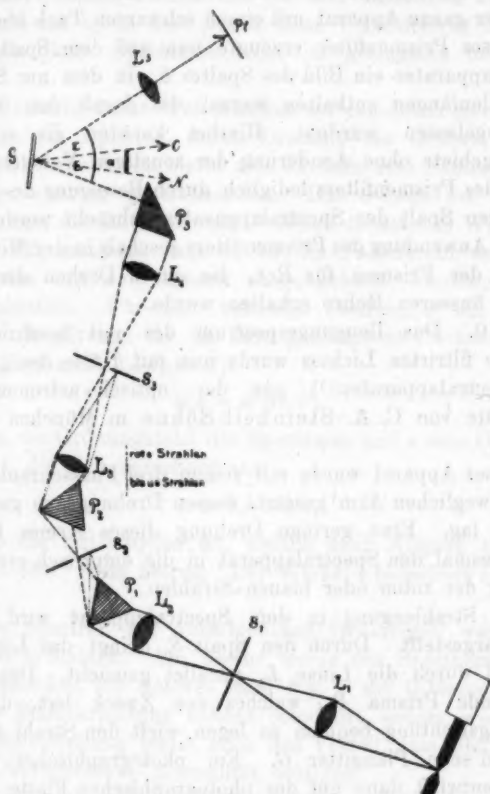


Fig. 1.

Schnitt senkrecht zur brechenden Kante erhalten wurden. Der Versuch, sie durch entsprechende Steinsalzprismen wegen der grösseren Durchsichtigkeit derselben für ultrarotes Licht zu ersetzen, scheiterte leider gänzlich, da das zweite Prisma hierbei noch sehr stark diffuses Licht aussandte. Steinsalz

ist also ein zu trübes Medium, um als Prismenfilter dieser Art Anwendung zu finden, wahrscheinlich infolge von Einschlüssen. Während der Versuche wurden die Prismen durch passende Behälter aus schwarzer Pappe bedeckt, um das Eindringen von schädlichem Licht zu verhindern. Ausserdem wurde der ganze Apparat mit einem schwarzen Tuch überdeckt.

Dieses Prismenfilter erzeugte nun auf dem Spalt S_2 des Spectralapparates ein Bild des Spaltes S_1 , in dem nur Strahlen der Wellenlängen enthalten waren, die durch den Spalt S_1 hindurchgelassen wurden. Hierbei konnten die einzelnen Spectralgebiete ohne Aenderung der sonstigen Versuchsanordnungen des Prismenfilters lediglich durch Bewegung des Spaltes S_2 auf den Spalt des Spectralapparates gebracht werden.

Die Anwendung des Prismenfilters geschah in der Minimumstellung der Prismen für Rot, die durch Drehen der Teller und der äusseren Rohre erhalten wurde.

§ 10. Das Beugungsspectrum des mit beschriebenem Apparate filtrirten Lichtes wurde nun mit Hülfe des „kleinen Gitterspectralapparates“¹⁾ aus der optisch-astronomischen Werkstätte von C. A. Steinheil Söhne in München photographirt.

Dieser Apparat wurde mit seinen drei Fusschrauben auf einen beweglichen Arm gesetzt, dessen Drehungsaxe genau im Spalt S_3 lag. Eine geringe Drehung dieses Armes brachte dann jedesmal den Spectralapparat in die empirisch ermittelte Richtung der roten oder blauen Strahlen.

Der Strahlengang in dem Spectralapparat wird durch Fig. 1 dargestellt. Durch den Spalt S_3 dringt das Licht ein und wird durch die Linse L_4 parallel gemacht. Das totalreflectirende Prisma P_3 , welches den Zweck hat, die Beobachtungsrichtung bequem zu legen, wirft den Strahl auf das Rowland'sche Plangitter G . Ein photographisches Objectiv L_6 ²⁾ entwirft dann auf der photographischen Platte Pl ein Bild der Spectren.

In der Cassette, die dem Apparat beigegeben war, wurde vor der photographischen Platte ein geschwärztes Stück Blech

1) H. Olsen, Zeitschr. für Instrumentenk. 18. p. 280. 1898; H. Lehmann, l. c. 20. p. 193—204. 1900.

2) Ein Gruppen-Antiplanet von Steinheil.

mit horizontalem Schlitz von der Breite des halben Spectrums angebracht. Durch Verschieben des Schlitzes um seine eigene Breite in der Richtung der Spectrallinien wurde die Exposition eines Vergleichsspectrums über dem zu untersuchenden ermöglicht. Durch Versuche mit ein und demselben Spectrum überzeugte ich mich, dass durch diese Verschiebung die relative Lage dieses Spectrums nicht im geringsten beeinflusst wurde.

Die verschiedenen Wellenlängen wurden durch eine einzige Bewegung am Apparat, durch Drehung des Gitters, an die Stelle *Pl* gebracht. Es bleibt also Einfalls- und Beobachtungsrichtung constant gegeneinander. Die *O*-Lage ist dadurch definirt, dass die Gitternormale *N* diesen constanten Winkel 2ε halbt. Es erscheint dann in *Pl*, im Fadenkreuz des Fernrohrs, das mit der Camera ausgetauscht werden konnte, das Hauptbild. Für eine beliebige Stellung α der Gitternormalen *N* gilt nun für die dazu gehörige in *Pl* beobachtete Wellenlänge nach Lippich¹⁾:

$$m\lambda = x \sin \alpha,$$

worin *m* die Ordnungszahl des Spectrums und *x* eine Constante bedeutet, die sich berechnet aus

$$x = 2b \cos \varepsilon,$$

worin *b* die Gitterbreite ist, welche nach Angabe des Verfertigers 586^{-1} mm betrug. Der Winkel ε berechnet sich dann zu 17° .

Die Spectren der verschiedenen Ordnungen waren verschieden lichtstark. Am besten wurde das Spectrum I. Ordnung befunden, für welches nach Fig. 1 die Gitternormale *N* mit der Einfallsrichtung nahezu coincidirt, sodass $\alpha = \varepsilon$ wird. Diese Gitterstellung bietet noch den Vorteil, dass alle Spectren nahezu vollkommene Normalität besitzen.

§ 11. Da nun bei den endgültigen Versuchen auf ein und derselben Platte das ultrarote Spectrum I. Ordnung und das darüber lagernde blaue Spectrum II. Ordnung bei derselben Versuchsanordnung scharf erscheinen mussten, so wurde durch Verschieben des Objectives der Camera empirisch als

1) Lippich, Zeitschr. f. Instrumentenk. 4. p. 4. 1894.

mittlere Einstellung die Bildfläche für das sichtbare Rot gesucht. Dies geschah mit Hilfe eines Mikroskopes von 20facher Vergrößerung, das auf das Korn der feinkörnigen Mattscheibe eingestellt wurde. Zur besseren Beobachtung des Spectrums wurde dann die Mattscheibe entfernt. Das photographische Objectiv war nun so corrigirt, dass bei dieser mittleren Einstellung auch das übrige sichtbare Spectrum bis etwa 380μ scharf erschien.

Nach Untersuchungen des Hrn. Rubens¹⁾ „tritt mangelhafte Chromasie von Linsensystemen erst bei 1400μ schädlich auf, da die Dispersionscurven von Flintgläsern im Ultrarot nahezu geradlinig verlaufen, aber doch noch stets in demselben Sinne gekrümmt bleiben, während in den Dispersionscurven der Cronengläser bei ungefähr 1400μ Inflectionspunkte eintreten, mithin der Sinn der Krümmung wechselt“. Diese Grenze von 1400μ wurde in vorliegender Untersuchung nicht erreicht. Da nun die Dispersionscurve der Gläser in dem untersuchten Spectralgebiet nahezu geradlinig verläuft, so macht sich bei der kurzen Brennweite des Objectives (18 cm) eine Focusdifferenz im Ultrarot nicht bemerkbar.

Experimentell wurde diese Thatsache nach der Methode von J. Hartmann²⁾ geprüft. Direct vor dem Objectiv wurde eine Blende aus schwarzem Papier angebracht, aus welcher parallel zur Spaltrichtung des Spectralapparates zwei rechteckige Oeffnungen von 2 mm Breite und etwa 16 mm Länge im Abstand von 12 mm ausgeschnitten waren. Durch diese Blende wurden bei voller Ausnutzung der Collimatorlinie die einzelnen Spectralgebiete von Linienspectren photographirt. Wenn nun bei dieser Anordnung die photographische Platte nicht im Focus *a* (Fig. 2) einer einfachen Spectrallinie steht, sondern etwa in *b* oder *c*, so wird die Linie auf der Platte doppelt erscheinen. Aus dem Abstände dieser beiden Linien und aus der Verschiebung des Objectives der Camera würde sich dann der Focus der betreffenden Wellenlänge genau ermitteln lassen.

Die Versuche haben nun gezeigt, dass bei der erwähnten

1) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 255. 1892.

2) J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20. p. 51. 1900.

mittleren Einstellung weder die ultraroten Spectrallinien I. Ordnung noch die darüberliegenden blauen II. Ordnung doppelt erschienen. Hierbei wurde für Ultrarot das linienreiche Baryumspectrum, für Blau das Eisenspectrum angewandt, wobei jedesmal mit Hülfe der auf p. 642, Zeile 2 von unten beschriebenen Schiebecassette dasselbe Spectrum ohne die Hartmann'sche

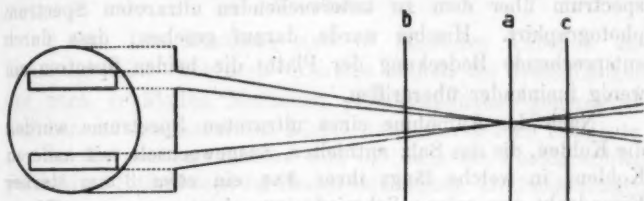


Fig. 2.

Blende darüber photographirt wurde, um eventuelle Verdoppelungen der Linien mit Sicherheit erkennen zu können. Eine Verschiebung des Objectives aus der mittleren Einstellung liess aber sofort Verdoppelungen erscheinen.

Somit kann man mit Hülfe des Steinheil'schen Apparates das ganze photographirbare Spectrum von $1000\ \mu\mu$ bis etwa $380\ \mu\mu$ auf einer Platte genügend scharf erhalten.

Messmethode.

§ 12. Die Uebereinanderlagerung von Spectren verschiedener Ordnungen ist zur Bestimmung der ultraroten Wellenlängen des Sonnenspectrums bereits von Becquerel, Abney, Langley und anderen benutzt worden. Als Vergleichsspectrum bedienten sich diese Forscher meist des Sonnenspectrums II. Ordnung.

Auch in vorliegender Arbeit wurde diese Methode angewandt, nur wurde als Vergleichsspectrum ein Linienspectrum gewählt. Ein solches ist gegeben durch die Untersuchungen der Herren Kayser und Runge im Eisenspectrum¹⁾, dessen Linien an allen Seiten des Spectrums so zahlreich sind, dass die Genauigkeit der Interpolation sehr gross ist.

1) H. Kayser und C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenach. in Berlin p. 915. 1898.

Da es aber „höchst bedenklich ist, zwei Spectren durch verschiedene Teile des Spaltes auf derselben Platte zum Vergleich zu photographiren“¹⁾, so wurde in dieser Arbeit nicht die Methode der halben Bedeckung des Spaltes angewandt. Es wurde daher mit Hilfe der auf p. 642, Zeile 2 von unten beschriebenen Vorrichtung an der Cassette das blaue Vergleichsspectrum über dem zu untersuchenden ultraroten Spectrum photographirt. Hierbei wurde darauf gesehen, dass durch entsprechende Bedeckung der Platte die beiden Spectren ein wenig ineinander übergriffen.

Nach der Aufnahme eines ultraroten Spectrums wurden die Kohlen, die das Salz enthielten, ausgewechselt mit anderen Kohlen, in welche längs ihrer Axe ein etwa 3 mm starker Eisendraht aus reinem Schmiedeeisen eingezogen war. Dieses Eisen gab ein Spectrum, das Linie um Linie mit dem Eisenspectrum im Atlas der Herren Kayser und Runge identificirt werden konnte. Zur Messung der ultraroten Linien wurden etwa 200 Eisenlinien benutzt.

§ 13. Zur Ausmessung der Spectren diente eine Teilmaschine mit einem Mikroskop von 8—15facher Vergrößerung. Die Teilmaschine erlaubte eine Ablesung der Stellung des Fadenkreuzes im Mikroskop bis zu einer Genauigkeit von zwei Tausendtel Millimeter. Hierbei entsprachen einem Millimeter auf der Platte $3,8 \mu\mu$ des Vergleichsspectrums. In einem Intervall von $6 \mu\mu$ wurde so die Lage von sechs gut definirten Eisenlinien zu den entsprechenden ultraroten Linien bestimmt. Die genauen Wellenlängen der Eisenlinien wurden sodann dem Atlas der Herren Kayser und Runge beigefügten Tafeln entnommen. Diese Wellenlängen kann man nun als Functionen ihrer Abstände p betrachten:

$$\lambda = pb + p^2c,$$

worin b und c Constanten bedeuten, die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Die ultrarote Wellenlänge wurde dann aus λ abgeleitet, welches halb so gross war.

Der bei der Messung der blauen Eisenlinien allein entstandene Fehler beträgt im Mittel $0,02 \mu\mu$. Einige ultrarote Linien waren jedoch verbreitert, sodass die Einstellung für

1) l. c. p. 11. 1888.

diese Linien geringere Genauigkeit besaß als für die zur Messung benutzten blauen Linien. Trotzdem aber glaube ich, dass der Messungsfehler dieser verbreiterten Linien die Grenze von $0,1 \mu$ kaum erreicht, da infolge der Anwendung von Lockyer's Methode die Linien in Spitzen auslaufen.

Resultate.

§ 14. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Columne enthält die Wellenlängen der nach erwähnten Methoden photographirten, gemessenen und berechneten ultraroten Linien der untersuchten Elemente.

In der zweiten Columne sind die nach den Photographien geschätzten Intensitäten der Linien verzeichnet. Die Schätzungen sind jedoch mit einiger Unsicherheit behaftet, da die Sensibilisationscurve im Ultrarot noch nicht genügend bekannt war. Zur Bezeichnung der stärksten Intensität ist die Zahl 1, zur Bezeichnung der schwächsten die Zahl 4 gewählt worden.

Die dritte Columne enthält die Fehler der einzelnen Messungen der ultraroten Linien. Diese Werte sind aus den mittleren Fehlern der einzelnen Messungen der blauen Eisenlinien II. Ordnung durch Multiplication mit 2 abgeleitet.

In den folgenden Columnen sind die Resultate früherer Untersuchungen über ultrarote Linienspectren zum Vergleich herangezogen.

Dabei kommen zunächst bezüglich der Photographie die Forschungen Abney's¹⁾ in Betracht.

In der nächsten Columne sind die auf phosphorographischem Wege erhaltenen Resultate H. Becquerels²⁾ verzeichnet.

Auch die Untersuchungen im ultraroten Energiespectrum sind berücksichtigt worden.

Hierbei zeigte sich ein Vergleich mit den Resultaten von P. Lewis³⁾ von besonderem Wert.

Sodann gehört hierher noch die Arbeit von Snow.⁴⁾ Die

1) W. Abney, Phil. mag. (5) 7. p. 313. 1879; Proc. Roy. Soc. 32. p. 413. 1881.

2) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 30. p. 45. 1888.

3) E. P. Lewis, Astrophys. Journal 2. Nr. 2. 1895.

4) B. W. Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892.

Maxima der von ihm gefundenen Energiecurven entsprechen annähernd den in vorliegender Arbeit gefundenen ultraroten Linien.

In der letzten Columnne sind die von den Herren Kayser und Runge¹⁾ mit Hilfe ihrer Seriengleichungen berechneten Linien verzeichnet, welche den hier beobachteten entsprechen. Diese Werte sind häufig etwas zu klein aus dem von genannten Forschern angegebenen Grunde.

§ 15.

Die Alkalimetalle.

I. Lithium.²⁾

λ	J	F	Lewis	Snow	Berechnet
812,734	1	0,027	812,628	811	819,2

Dieses Resultat ist der Mittelwert aus drei Aufnahmen, wobei die Gewichte der Einzelresultate berücksichtigt wurden:

Platte Nr.	λ	F
90	812,722	0,016
98	812,730	0,080
94	812,764	0,082

Die Maximalabweichung beträgt hier $0,042 \mu\mu$, bei Lewis $0,15 \mu\mu$. Das Lithiumspectrum wurde in gleich guter Weise mit Chlorid oder Carbonat erzeugt. Die Expositionszeit betrug etwa 10 Minuten. Abney³⁾ hat diese Lithiumlinie bereits 1879 photographirt, aber nicht gemessen. Die Wellenlänge dieser Linie berechnet sich aus der von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Gleichung der II. Nebenserie für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ zu $819,2 \mu\mu$.

§ 16.

II. Natrium.⁴⁾

λ	J	F	Abney	Becquerel	Lewis	Snow	Berechnet
819,476	1	0,020	819,9	819	819,424	818	819,03
818,438	1		818,7		818,373		818,88

1) H. Kayser u. C. Runge l. c. 1890.

2) Vgl. Taf. II, Fig. 1.

3) W. Abney, Phil. mag. (5) 7. p. 313. 1879.

4) Vgl. Taf. II, Fig. 2.

Die Einzelresultate sind folgende:

Platte Nr.	λ	F
97	819,470	0,022
	818,400	
96	819,482	0,018
	818,466	

Somit beträgt die grösste Abweichung der Einzelresultate 0,066 $\mu\mu$, während sie bei Lewis 0,217 $\mu\mu$ gross ist.

Bei der Erzeugung des Natriumspectrums wurde Chlorid vorgezogen. Die Expositionszeit belief sich auf 20 Minuten.¹⁾

Diese Natriumdoppellinie hat Abney²⁾ bereits im Jahre 1881 photographirt, aber die Wellenlänge ist nur ungefähr von ihm bestimmt worden.

Becquerel und Snow haben diese Linie nicht in ihre Componenten zerlegen können.

Bei drei Versuchen hat Lewis zwischen den beiden Linien eine schwache dritte gefunden. Diese Beobachtung konnte in vorliegender Arbeit nicht bestätigt werden.

Die betrachteten Linien bilden das Paar grösster Wellenlängen der I. Nebenserie und berechnen sich daher für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ aus den bekannten Gleichungen zu 820,03 und 818,83 $\mu\mu$.

Die Differenz der Schwingungszahlen³⁾ der hier beobachteten Linien ist 155, während das Mittel aus sämtlichen Differenzen der Nebenserien 172 beträgt. Letzteres ist bekanntlich bei den Alkalimetallen proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht.

1) Bei Anwendung der Alizarinblausulfid-Nigrosinplatten und eines Absorptionsfilters erschienen die Linien bereits nach einigen Secunden.

2) W. Abney, Proc. Roy. Soc. 32. p. 483. 1881.

3) Die Grössenordnung der Schwingungszahlen ist hier so gewählt, wie sie die Herren H. Kayser u. C. Runge benutzen in ihrer Abhandlung „Ueber die Spectren der Elemente“; vgl. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 3. p. 33. 1890.

§ 17.

III. Kalium.

λ	J	F	Kayser u. Runge	F	Becquerel	Snow	Ber.
770,192 766,854	1 1	} 0,052	769,93 766,56	} 0,5	770	768	769,96

Das Kaliumspektrum wurde durch Verdampfen von Chlorid erzeugt. Ultrarote Kaliumlinien sind selbst bei 1 stündiger Exposition nicht beobachtet worden, soweit das Beugungsspektrum photographirt werden konnte, nämlich bis 1000 μ . Wenn nur Kaliumsalz im Bogen brannte, so erschienen die $K\alpha$ -Linien sehr stark verbreitert und umgekehrt, sodass eine Messung dieser Linien sehr ungenau geworden wäre. Nun ist bereits erwähnt worden, dass $K\alpha$ auf allen Photographien der Spectren mit erschien. Da nun in diesem Falle genanntes Linienpaar nicht verbreitert auftritt, so wurde seine Wellenlänge mit einem anderen Spectrum, und zwar dem Baryumspektrum, zusammen gemessen.

Letztere Methode zur Erzeugung der beiden Kaliumlinien ist für Ocularbeobachtungen wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges für diese Spectralgegend nicht anwendbar. Daher ist auch der Fehler der Messungen von Kayser und Runge so beträchtlich. Innerhalb der Fehlergrenzen aber stimmen die von ihnen gefundenen Werte mit den hier beobachteten gut überein.

Unter Berücksichtigung aller Linien der Hauptserie des Kaliums berechnet sich die weniger brechbare Linie dieses Paares für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ zu 769,96 μ .

Die Differenz der Schwingungszahlen der hier beobachteten Wellenlängen ist 565; der von den Herren Kayser und Runge beobachtete Wert beträgt 571, während sich als Mittel aus allen Schwingungsdifferenzen der Nebenserien 568 ergibt, das bekanntlich gleich der Schwingungsdifferenz des ersten Paares der Hauptserie ist.

§ 18.

IV. Rubidium.

λ	J	F	Kayser u. Runge	F	Snow	Berechnet
851,326	4	0,026	—	—	845	—
{ 795,046	2	0,032	795,0	} 0,5	791	794,92
{ 780,598	1	} 0,054	781,1		775	781,01
{ 775,358	3		—	—	—	778,88
{ 762,666	3	0,032	—	—	—	764,78
{ 740,619	4	} 0,025	—	—	—	{ Zur Berechnung der Constanten benutzt
{ 727,701	4		—	—	—	

Das Paar bei 795,046 und 780,598 $\mu\mu$ stimmt mit den von den Herren Kayser und Runge oculariter gemessenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Aus demselben Grunde wie bei $K\alpha$ ist ihr Fehler beträchtlich.

Zur Erzeugung des Spectrums wurde nur Chlorid verwendet. Bei den Versuchen mit Rubidium wurden die Kohlen mit nur 1 mm weiten Bohrungen versehen, da bei weiteren Bohrungen der Dampf im Bogen zu dicht ist und die Linien bei 795 und 780 sich umkehren und stark verbreitern. Aber auch bei enger Bohrung erschienen die Linien noch etwas verbreitert. Alle anderen Rubidiumlinien aber waren scharf.

Die beiden Paare bei 775 und 762, und bei 740 und 727 $\mu\mu$ konnten wegen ihrer Lichtschwäche mit dem Fernrohr nicht gesehen werden, und sind wahrscheinlich aus diesem Grunde von anderen Forschern nicht gefunden worden.

Das Paar bei 740 und 727 wurde im Spectrum II. Ordnung nach einer Exposition von 10 Minuten erhalten; das grüne Eisenspectrum III. Ordnung, das zum Vergleich darüber photographirt wurde, bedurfte einer solchen von 5 Sekunden.

Die stärksten Rubidiumlinien bei 795 und 780 gehören der Hauptserie an. Bei der Berücksichtigung aller Paare der Hauptserie berechnen sich ihre Wellenlängen für die kleinste Ordnungszahl $n = 3$ zu 794,92 und 780,01 $\mu\mu$.

Die Schwingungsdifferenz beträgt für dieses Paar nach vorliegenden Messungen 2325, während sich aus den von den Herren Kayser und Runge beobachteten Werten 2238 ergibt. Das Mittel aus sämtlichen Differenzen der Nebenserie ist 2344.

Das neue Paar bei 775 und 762 $\mu\mu$ entspricht den Linien, die sich aus den Gleichungen der I. Nebenserie des Rubidiums berechnen.

$$10^8 \lambda^{-1} = 20\,939,39 - 121\,193 n^{-2} - 134\,616 n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 21\,179,38 - 121\,422 n^{-2} - 131\,799 n^{-4}.$$

Für $n = 4$ folgt daraus 778,88 und 764,78.

Die Schwingungsdifferenz der beobachteten Wellenlängen beträgt 2148.

Das Paar bei 740 und 727 $\mu\mu$ lässt sich in die von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Serien nicht einreihen, wohl aber vereinigt es sich mit den drei Linien, die genannte Forscher in ihre Serien nicht haben aufnehmen können, zur zweiten Nebenserie des Rubidiums. Das hier gefundene Paar bei 740,619 und 727,701, und das von erwähnten Herren beobachtete Paar bei 615,98 und 607,12, sowie die Einzellinie 565,422 berechnen sich für die Ordnungszahlen $n = 4, 5, 6$ aus den Formeln:

$$10^8 \lambda^{-1} = 20\,898,8 - 113\,556 n^{-2} - 76\,590 n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 21\,122,4 - 113\,006 n^{-2} - 81\,330 n^{-4}.$$

Für $n = 3$ folgen hieraus die Werte 1363 und 1322 $\mu\mu$.

Ein Blick auf folgende Tabelle lehrt, dass sich diese Constanten in der That den bestehenden Gesetzmässigkeiten anschliessen:

II. Nebenserien.

Element	I. Constante	II. Constante	III. Constante
Lithium	28 666	122 391	231 700
Natrium	24 557	120 719	197 913
Kalium	22 021	119 398	62 506
	22 077	119 264	63 981
Rubidium	20 898	113 556	76 590
	21 122	113 006	81 330
Cäsium	—	—	—
	—	—	—

Sämtliche Constanten der II. Nebenserie nehmen hiernach mit wachsendem Atomgewicht ab.

Die hier für Rubidium berechneten III. Constanten sind aber aus naheliegenden Gründen grösser als man erwarten sollte.

Die Differenz der Schwingungszahlen des ersten hier beobachteten Paares der II. Nebenserie ist 2397. Sie stimmt also gut überein mit dem Mittel 2344 der Nebenserie.

Für die Gesetzmässigkeit der Rubidiumlinien ergibt sich somit folgende Tabelle:

λ	Hauptserie			I. Nebenserie			II. Nebenserie		
	n	λ	Schw.-Diff.	n	λ	Schw.-Diff.	n	λ	Schw.-Diff.
795,046	3	795,046	} 2325	—	—	—	—	—	—
780,598	3	780,598		—	—	—	—	—	—
775,358	—	—	—	4	775,358	} 2148	—	—	—
762,666	—	—	—	4	762,666		—	—	—
740,619	—	—	—	—	—	—	4	740,619	} 2396
727,701	—	—	—	—	—	—	4	727,701	
615,98	—	—	—	—	—	—	5	615,98	} 2369
607,12	—	—	—	—	—	—	5	607,12	
565,422	—	—	—	—	—	—	6	565,422	

von Kayser
und Runge
beobachtet

Es lassen sich demnach alle gefundenen Rubidiumlinien in Serien ordnen, bis auf die Linie bei 851 $\mu\mu$.

§ 19.

V. Cäsium.

λ	J	F	Snow	Berechnet
921,186	3	} 0,070	—	920,0
917,188	3		900	—
894,992	2	0,076	882	864,5
876,610	2	0,082	865	878,9
852,772	1	0,082	833	829,7
808,202	3	} 0,048	—	—
801,962	3		790	—
761,658	3	0,044	775	—
722,746	4	—	721	—

Auch zur Erzeugung des Cäsiumspectrums wurde wie beim Rubidium ausschliesslich Chlorid verwendet, das in Kohlen

mit 1 mm weiter Bohrung gefüllt wurde. Die Expositionszeit betrug für die Linien grösster Wellenlänge etwa 45 Minuten.

Die Linie bei $722\mu\mu$ wurde in der II. Ordnung zusammen mit dem grünen Eisenspectrum III. Ordnung photographirt.

Bei allen Aufnahmen erschienen als Verunreinigung die Rubidiumlinien bei 795 und $780\mu\mu$ mit. Um festzustellen, ob diese Linien auch wirklich dem Rubidium angehörten, wurde das Cäsium- und Rubidiumspectrum auf derselben Platte übereinander photographirt. Da bei Verwendung des reinen Rubidiumchlorides die fraglichen Linien sehr verbreitert erschienen, so wurden die Kohlen mit einer Mischung von Chlorkalium und Rubidiumchlorid gefüllt; nach Untersuchungen, die auf p. 650, Zeile 2 von oben erwähnt sind, hat ja Kalium an der betrachteten Stelle des Spectrums keine Linien. Auf diese Weise wurden die Rubidiumlinien scharf erhalten, und es konnte eine vollkommene Coincidenz dieser Linien mit denen im Cäsiumspectrum auftretenden festgestellt werden.

Für die Gesetzmässigkeit der ultraroten Cäsiumlinien er giebt sich folgendes:

Die stärksten Linien bei 852 und 894 entsprechen den Linien, die sich aus den bekannten Formeln der Hauptserie des Cäsiumspectrum

$$10^8 \lambda^{-1} = 31509,31 - 125395 n^{-2} - 486773 n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31473,44 - 123502 n^{-2} - 461517 n^{-4}$$

für $n = 3$ berechnen zu 829,7 und $864,5\mu\mu$.

Die Herren Kayser und Runge sagen in ihrer Abhandlung: „Nach der Analogie der anderen Spectren würden wir vermuten, dass im Ultrarot 100–200 Ångström weiter, als diese Zahlen angeben, zwei starke Linien des Cäsiums liegen müssen.“

Die Differenz der Schwingungszahlen 5532 bestärkt die Annahme, dass die beobachteten Linien die gesuchten sind, denn sie stimmt gut überein mit dem Mittel 5450 aus der Nebenserie.

Ein zweites Paar bilden die Linien bei 922 und $876\mu\mu$.

Sie lassen sich aus den Gleichungen der I. Nebenserie des Cäsiums

$$10^8 \lambda^{-1} = 19743,25 - 122869 n^{-2} - 305824 n^{-4},$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 20295,22 - 122891 n^{-2} - 316625 n^{-4}$$

für die Ordnungszahl $n = 4$ zu 920,0 und 878,9 μ berechnen.

Auch hier spricht die Differenz der Schwingungszahlen 5520 für die Zugehörigkeit dieses Paares zum Cäsium.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die in Serien geordneten Linien des Cäsiums:

λ	Hauptserie			I. Nebenserie		
	n	λ	Schw.-Differenz	n	λ	Schw.-Differenz
921,186	—	—	—	4	921,186	5520
894,992	3	894,992	5532	—	—	
876,610	—	—		4	876,610	
852,772	3	852,772		—	—	—

Die Linien bei 917, 808, 801, 761, 722 μ konnten nicht in den bekannten Serien untergebracht werden. Auch gelang es nicht, sie in eine neue noch fehlende II. Nebenserie zu ordnen.

§ 20. In Fig. 3 sind die nach Serien geordneten Linien der Alkalimetalle gezeichnet. Hierbei ist, um das Bild nicht unklar zu machen, von jedem Paar nur die Linie grösster Wellenlänge eingetragen. Die Hauptserien sind durch starke, die I. Nebenserien durch schwächere, die II. Nebenserien durch noch schwächere Striche dargestellt. Die von punktierten Strichen begleiteten Linien entsprechen den Paaren, die in vorliegender Arbeit beobachtet wurden.

Die Zeichnung (Fig. 3) lehrt, dass die Linien der II. Nebenserien beim Lithium, Natrium und Kalium grössere Wellenlängen besitzen als die homologen Linien (Linien gleicher Ordnungszahl n) der I. Nebenserien. Der Unterschied der Wellenlängen nimmt mit wachsendem Atomgewicht ab. Beim Rubidium ändert dieser Unterschied sein Vorzeichen, indem

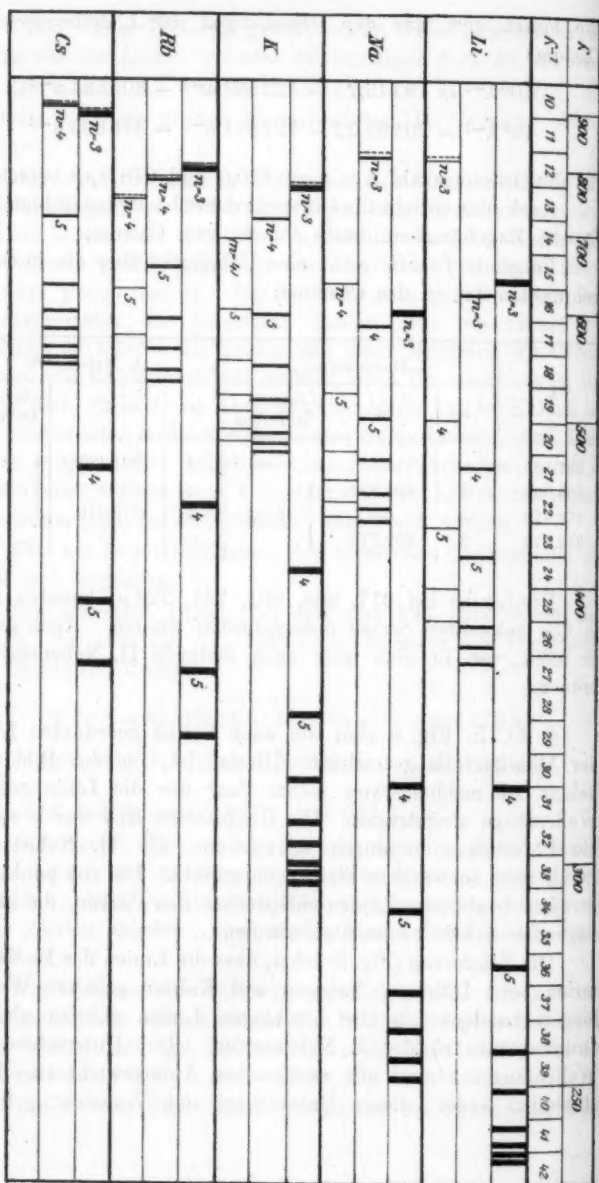


Fig. 8.

■ Hauptserie
 | I. Nebenserie
 | II. Nebenserie

die Linien der II. Nebenserie bei kürzeren Wellenlängen beobachtet wurden als die homologen Linien der I. Nebenserie.

§ 21. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Zur Photographie ultraroter Beugungsspectren glühender Metalldämpfe bis $1000\ \mu\mu$ wurde mit Vorteil der Burbank'sche Sensibilisator angewandt.

2. Die Reinigung des Lichtes und Trennung der übereinanderlagernden Beugungsspectren wurde nach dem Princip von v. Helmholtz durch ein aus zwei Prismen construirtes Filter vorgenommen.

3. Die Messung der ultraroten Wellenlängen geschah durch Uebereinanderphotographiren des ultraroten Spectrums I. Ordnung des zu untersuchenden Elementes und des sich darüberlagernden blauen Eisenspectrums II. Ordnung.

4. Nach diesen Methoden wurden im Ultrarot neu beobachtet: 5 Rubidiumlinien und 9 Cäsiumlinien.

5. Die meisten der gefundenen Linien der Alkalimetalle lassen sich in die von den Herren Kayser und Runge aufgestellten Serien einordnen; beim Rubidium wurde die zweite Nebenserie gefunden.

Bei diesen Untersuchungen bin ich von Hrn. Prof. Dr. G. Meyer mit grosser Bereitwilligkeit unterstützt worden, wofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Desgleichen danke ich herzlichst Hrn. Prof. Dr. Himstedt, der mir in liebenswürdiger Weise einen Arbeitsraum, sowie trotz beschränkter Verhältnisse in ausgiebigster Weise elektrischen Strom zur Verfügung stellte.

Erklärung der Tafel II.

Einige Originalphotographien sind in dreifacher Vergrößerung reproducirt worden. Dabei wurden die Spectren so geordnet, dass die Wellenlängen von links nach rechts zunehmen. Die Spectrogramme Nr. 9—12 stellen ultrarote Sonnenspectren dar; bei der langen Expositionszeit hat das durch die Glasteile des Spectralapparates diffus gewordene rote und ultra-

rote Licht die Details der Spectren sehr beeinträchtigt.¹⁾ Bei den Emissionsspectren fällt dieser Mangel fort. Die Spectrogramme sind folgende:

1. { Oben: Blaues Eisenspectrum II. Ordnung,
Unten: *Lithiumlinie* I. Ordnung bei 812,734, } vgl. p. 648, § 15.
2. { Oben: Blaues Eisenspectrum II. Ordnung,
Unten: *Natriumlinien* I. Ordg. bei 819,476 u. 818,433, } vgl. p. 648,
§ 16.
3. { Oben: Blaues Eisenspectrum II. Ordnung,
Unten: *Calciumtriplet*²⁾ I. Ordg. bei 866,210, 854,308, 849,920,
4. { Oben: Dasselbe ultrarote Calciumtriplet²⁾,
Unten: Ultrarotes Sonnenspectrum mit den Linien X_I X_{II} X_{III} ,
5. { Oben: Aeusserstes rotes *Strontiumspectrum*²⁾ II. Ordnung von
ca. 780—600,
Unten: Grünes Eisenspectrum III. Ordnung,
6. { Oben: Aeusserstes rotes *Baryumspectrum*²⁾ II. Ordnung von
ca. 800—670,
Unten: Grünes Eisenspectrum III. Ordnung,
7. Sichtbares Sonnenspectrum von C bis H. Momentaufnahme mit
Burbankplatten, vgl. p. 636, Zeile 6 und 10 von unten.
8. Die terrestrischen Gruppen A, a, B des Sonnenspectrums.
9. { Ultrarotes Sonnenspectrum verschiedener Expositionszeit. Die Licht-
wirkung erstreckt sich bei Nr. 9 noch weit über 1000 μ hinaus,
10. { vgl. p. 636, Zeile 1 und 11 von unten.
11. {
12. Ultrarotes Sonnenspectrum durch Ebonit photographirt, vgl. p. 639,
Anm. 1.

1) Vgl. G. Meyer, Physik. Zeitschr. 2. p. 6—7. 1900.

2) Ueber die Erdalkalien wird später berichtet werden.

(Eingegangen 26. März 1901.)

8. *Beiträge zur Theorie der geschweiften Strahlenbündel und ihrer Wellenflächen;*
von Ludwig Matthiessen.

Die analytische Untersuchung der Bahnen von Lichtstrahlenbündeln und ihrer Wellenflächen in nicht krystallinischen, aber doch heterogen-isotropen Medien mit einem von Schicht zu Schicht stetig variablem Lichtbrechungsvermögen ist bei dem wissenschaftlichen Bedürfnisse einer mathematischen Verfolgung der Gesetzmässigkeit der in der Natur häufig auftretenden „krummen Lichtstrahlen“ (curved rays) für die angewandte Dioptrik von besonderer Wichtigkeit. Solche krummstrahlige Lichtbündel treten auf bei der Refraction in planetarischen Atmosphären, oder in den Augenlinsen der Wirbeltiere und Insecten, oder auch bei den Diffusionserscheinungen in flüssigen Lösungen. Infolge dessen ist denn auch seit der Mitte des verflossenen Jahrhunderts eine grosse Zahl bahnbrechender Abhandlungen über diese Materie erschienen. Die atmosphärische Strahlenbrechung war schon von den Astronomen des Altertumes erkannt aus den Anomalien der scheinbaren Oerter der Gestirne. Eine wissenschaftliche Betrachtung dieser Vorgänge tritt erst hervor gegen Ende des XVII. Jahrhunderts, nachdem brauchbare Hypothesen über die Natur und die Bewegungsgesetze des Lichtes aufgestellt waren und die Erfindung der Differentialrechnung einen wirk-samen Hebel an diese Probleme ansetzen liess. Huyghens beschreibt in seiner Schrift „*Traité de la lumière*“ die Krümmung der Lichtstrahlen in der Atmosphäre und giebt auch eine graphische Illustration von der ungefähren Gestalt der Wellenflächen von Lichtstrahlenbündeln, welche von einem leuchtenden Punkte sich nach allen Richtungen ausbreiten. Sein Zeitgenosse Johann I. Bernoulli war der erste, welcher die Differentialgleichung eines krummen Lichtstrahles in Medien von parallelen, ebenen Niveauflächen bei gegebener optischer

Constitution aufstellte und integrierte. Er stützt seine Betrachtungen auf das Fermat'sche Theorem vom Minimum der Zeit und führt damit die Lösung des Problems auf das der damals bereits bekannten Brachystochronen zurück. Da die Bernoulli'sche Abhandlung ziemlich selten ist, so möge hier der Inhalt derselben in Kürze mitgeteilt werden. Sie findet sich in den Act. Erudit. 1697 Lipsiae p. 206—210 unter dem Titel eines an seine Schüler gerichteten mathematischen Problems: *Curvatura radii in diaphanis non uniformibus.*¹⁾ Darin heisst es:

„Fermat hat in einem Briefe an De la Chambre (vgl. Fermatii opera math. p. 156 sqq.) constatirt, dass ein Lichtstrahl, welcher aus einem dünneren in ein dichteres Medium übergeht, so gebrochen wird, dass in Bezug auf die Zeit ein Lichtstrahl, welcher von einem leuchtenden Punkte allmählich zu einem anderen Punkte gelangt, den kürzesten Weg beschreibt und zeigt zugleich, dass die Sinus von Einfall- und Brechungswinkel im Verhältnisse der Geschwindigkeiten stehen, womit die Medien durchlaufen werden.“²⁾ Wenn wir nun das gesamte Medium als heterogen annehmen, etwa in horizontale, unendlich dünne Schichten geteilt, erfüllt von einer durchsichtigen Substanz mit einer variablen zu- oder abnehmenden optischen Dichte, so ist einleuchtend, dass der Strahl, den

1) Der vollständige Titel lautet: *Curvatura radii in diaphanis non uniformibus, solutioque problematis a se in Actu 1696 propositi de inveniendi linea brachystochrona, id est, in qua grave a dato puncto ad datum punctum brevissimo tempore decurrit et de curva synchroa seu radiorum unda construenda.*

2) Der Fermat'sche Satz lautet bekanntlich:

$$\frac{u_0}{v_0} + \frac{u_1}{v_1} + \dots = \min. t, \quad \text{oder} \quad \delta \int \frac{v_0}{v_1} ds = \delta \int n ds = 0.$$

Sind u_0 und u_1 die Abstände der beiden Punkte vom Incidenzpunkte, y_0, x_0 und y_1, x_1 die Coordinaten derselben bezüglich desselben Punktes, so ist y_0 und y_1 constant, alles andere variabel und weiter

$$\frac{dt}{du_0} = 1 + n \frac{du_1}{du_0} = 0, \quad u_0^2 = y_0^2 + x_0^2, \quad u_0 du_0 = x_0 dx_0 = -x_0 dx_1,$$

$$u_1^2 = y_1^2 + x_1^2, \quad u_1 du_1 = x_1 dx_1,$$

folglich

$$\frac{du_1}{du_0} = -\frac{x_1}{u_1} : \frac{x_0}{u_0} = -\frac{\sin \beta}{\sin \alpha}, \quad \text{und} \quad \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n.$$

wir als den Weg einer kleinen Kugel betrachten wollen, sich nicht in einer Geraden, sondern in einer krummen Linie bewegen wird (wie schon Huyghens in seinem Tractatus de lumine p. 40 angiebt) von der Gestalt, dass eine kleine Kugel durch sie herabrollend mit vermehrter oder verminderter Geschwindigkeit in der kürzesten Zeit von Punkt zu Punkt gelangt. Es steht fest, dass, weil die Sinus der Durchgangswinkel sich wie die Geschwindigkeiten der kleinen Kugel verhalten, die Curve die Eigenschaft haben müsse, dass die Sinus ihrer Neigungen gegen die Verticale sich überall wie die Geschwindigkeiten verhalten. Darnach ist klar, dass die Brachystochrona ganz dieselbe Curve ist, welche ein Lichtstrahl bildet, der durch ein Medium geht, dessen Dichtigkeiten im inversen Verhältnisse der Geschwindigkeiten stehen, welche ein schwerer Körper im verticalen Falle erreichen würde, sei es nun, dass die Zunahme der Geschwindigkeiten von der Natur des mehr oder weniger widerstehenden Mittels abhängt oder dass vom Medium abstrahirt wird, man sich also vorstelle, dass die Beschleunigung oder Verzögerung von einer anderen Ursache abhängt, jedoch nach denselben Gesetzen geschehe, wie beim freien Falle. So kann das Problem allgemein gelöst werden, welches Gesetz der Beschleunigung man auch annimmt und danach suchen wir den Weg des Lichtstrahles in einem beliebig variablen Mittel.

Es sei FGD (Fig. 1) das Medium, in der Horizontalen FG der leuchtende Punkt A , AD die Verticale, die gegebene Geschwindigkeitscurve AHE , deren Ordinate HC der optischen Dichte umgekehrt proportional ist, oder, wie man auch sagen kann, den Geschwindigkeiten des Lichtstrahles AMB oder der Kugel in den Punkten M direct proportional. Es sei ferner $AC = x$, $CH = t$, $CM = y$, $Cc = dx$, $nm = dy$, $Mn = dz$ und a eine willkürliche Constante. Dann ist $nMm = e$, der Brechungswinkel, mn proportional HC oder t , also

$$dy : t = dz : a,$$

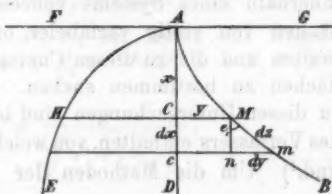


Fig. 1.

folglich $a dy = t dz$, oder $a^2 dy^2 = t^2 dz^2 = t^2 (dx^2 + dy^2)$. Daraus folgt die Differentialgleichung der Trajectorie

$$\frac{dy}{dx} = \frac{t}{\sqrt{a^2 - t^2}}$$

und zwar sowohl im optischen als mechanischen Sinne. Nehmen wir einen speciellen Fall, der zuerst von Galilei eingeführt ist, dass die Geschwindigkeiten im quadratischen, die Fallhöhen im einfachen wachsen ($v^2 = 2gh$); dann ist die Indicialcurve AHE eine Parabel, also $t^2 = ax$. Setzen wir den Wert von t in die Differentialgleichung der Trajectorie ein, so wird

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\frac{x}{a-x}},$$

welches die Differentialgleichung der Cykloide ist.“

Bernoulli fügt weiter hinzu, dass, wenn die Geschwindigkeiten im cubischen Verhältnisse, die Tiefen im einfachen wachsen, also $t^3 = a^2 x$ sei, die Brachystochrone algebraisch, und wenn sie im einfachen Verhältnisse wachsen, also $t = x$ sei, die Brachystochrone geometrisch und zwar kreisförmig werde. Endlich bringt Bernoulli mit diesen Problemen noch das geometrische der isogonalen, speciell orthogonalen Trajectorien in Zusammenhang, womit das Problem der Wellenflächen der Lichtstrahlenbüschel bereits angedeutet wird.

Wir wollen nun das Bernoulli'sche Problem dahin erweitern, dass wir den Verlauf des ganzen Complexes der Lichtstrahlen untersuchen, welche von einem leuchtenden Punkte innerhalb eines Systems concentrischer, sphärischer Niveauflächen von stetig variabler optischer Dichtigkeit sich ausbreiten und die zu diesen Curvenschaaren zugehörigen Wellenflächen zu bestimmen suchen. Die analytischen Grundlagen zu diesen Untersuchungen sind in mehreren früheren Aufsätzen des Verfassers enthalten, von welchen einige hier unten angegeben sind.¹⁾ Um die Methoden der Lösung unserer Probleme zu

1) Ueber den Strahlendurchgang durch conaxial continuirlich geschichtete Cylinder etc. vgl. Exner's Rep. d. Phys. 22. p. 333. 1886. Die Phoronomie der Lichtstrahlen in anisotropen, unkrystallinischen Medien etc. I. c. 25. p. 663. 1889. Beiträge zur Dioptrik der Krystalline, IV. Folge, Berlin u. Eversbusch, Zeitschr. f. vergleich. Augenheilk. 7. p. 145. 1893.

erläutern, wählen wir als einfaches Beispiel folgende Aufgabe: In dem Systeme concentrischer, sphärischer Flächen sei die Indicialcurve $n = (x^2 + y^2) : a^2$. Es sollen die Lichtstrahlen eines im Abstände R vom Centrum gelegenen leuchtenden Punktes beschrieben und zugleich mit ihren Wellenflächen (orthogonalen Trajektorien) graphisch illustriert werden (Fig. 2).

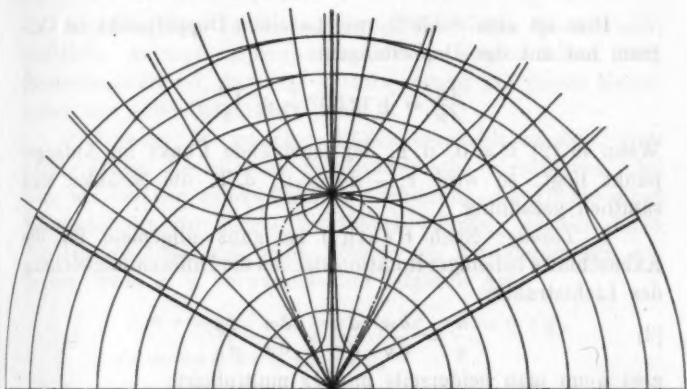


Fig. 2.

A. Bestimmung der Strahlencurve.

1. Lösung: Nach Laplace gilt für concentrische, sphärische Niveauflächen gleicher optischer Dichte die Relation:

$$(1) \quad n r \sin e_1 = N_1 R \sin \tau_0 = \text{const.}$$

Da $n = (x^2 + y^2) : a^2 = r^2 : a^2$, N_1 der Index der Kugelfläche vom Radius R ist, so wird $N_1 = R^2 : a^2$, $n = N_1 r^2 : R^2$, mithin

$$\frac{R N_1 \sin \tau_0}{n r} = \sin e_1 = \frac{r}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\vartheta}\right)^2}},$$

oder

$$\frac{dr}{d\vartheta} = r \sqrt{\frac{r^2}{R^2 \sin^2 \tau_0} - 1}, \quad 3 \vartheta = -\arcsin \frac{R^2 \sin \tau_0}{r^2} + C.$$

Zur Bestimmung der Constanten ist $\vartheta = 0$ für $r = R$, also die Gleichung der Strahlcurven bei variablem τ_0 :

$$(2) \quad r^2 \sin(\tau_0 - 3 \vartheta) = R^2 \sin \tau_0.$$

Dies sind hyperbelähnliche Linien, welche symmetrisch verlaufen mit zwei Aesten und Asymptoten. Ihre Scheitel sind gegen das Centrum gerichtet und entsprechen dem Minimum von r . Die Gleichung sämtlicher Scheitel des ganzen Strahlencomplexes ist:

$$r^3 = R^3 \cos 3\vartheta, \text{ oder } (x^3 + y^3)^3 = R^3(x^3 - 3xy^2).$$

Dies ist eine Schleife, welche einen Doppelpunkt im Centrum hat mit der Doppeltangente

$$\frac{dy}{dx} = \pm \operatorname{tg} 30^\circ = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Wenn in (2) $R = 0$, d. h. der leuchtende Punkt im Anfangspunkt liegt, so wird $\tau_0 - 3\vartheta = 0$, d. h. die Strahlen sind sämtlich geradlinig.

2. Lösung: Nach Heath¹⁾ ist ganz allgemein für die Axenschnitte beliebiger Rotationsflächen die Differentialgleichung des Lichtstrahles:

$$(3) \quad \frac{n}{\varrho} = \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{dx}{ds} - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{dy}{ds},$$

also wenn man beiderseits mit ds multiplicirt:

$$\frac{\frac{d^2 y}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial y} dx - \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) dy.$$

In unserem Falle ist nun:

$$\frac{dn}{n} = \frac{2x dx + 2y dy}{x^3 + y^3}, \quad \frac{\frac{d^2 y}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]} = \frac{2(y dx - x dy)}{x^3 + y^3}.$$

Die Integration ergibt:

$$\operatorname{arctg} \frac{dy}{dx} = 2 \operatorname{arctg} \frac{x}{y} + C.$$

Um die Constante zu bestimmen, ist der Winkel τ_0 einzuführen, welchen ein Lichtstrahl im leuchtenden Punkte mit der x -Axe bildet. Da hier $y = 0$ ist, so wird $\tau_0 = \pi + C$, also

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2xy + (y^3 - x^3) \operatorname{tg} \tau_0}{y^3 - x^3 - 2xy \operatorname{tg} \tau_0}.$$

1) Heath, A treatise on geometrical optics p. 335, Cambridge 1887.

Das Integral dieser Gleichung oder die Lichtcurve in rechtwinkligen Coordinaten ist:

$$\cotg \tau_0 \{3(x^3 + y^3)y - 4y^3\} + \{3(x^2 + y^2)x - 4x^3\} + R^3 = 0.$$

Für $\tau_0 = \pi/2$ ist $\cotg \tau_0 = 0$, und die Gleichung der Lichtcurve

$$x(x^2 - 3y^2) = R^3 \quad \text{oder} \quad r^3 \cos 3\varphi = R^3.$$

Dieselbe liegt zu beiden Seiten der x -Axe symmetrisch; sämtliche Asymptotenpaare haben die Winkeldistanz 60° . Bemerkenswert ist, dass die Lichtbewegung auf diesen Kugelsector von 120° beschränkt bleibt.

3. Lösung: In manchen Fällen empfiehlt es sich, statt rechtwinkliger Coordinaten Polarcoordinaten einzuführen. Indem wir bei der symmetrischen Anordnung der Dichte einen Ebenenschnitt der Kugel betrachten können, welcher durch den leuchtenden Punkt geht, können wir die Coordinaten x, y in die neuen r, φ verwandeln auf folgende Art:

$$x = r \cos \varphi, \quad dx = \cos \varphi dr - r \sin \varphi d\varphi,$$

$$dr = \cos \varphi dx + \sin \varphi dy,$$

$$y = r \sin \varphi, \quad dy = \sin \varphi dr + r \cos \varphi d\varphi,$$

$$r d\varphi = -\sin \varphi dx + \cos \varphi dy, \quad ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2.$$

$$\frac{\partial x}{\partial r} = \cos \varphi, \quad \frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \varphi, \quad \frac{\partial r}{\partial x} = \cos \varphi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \varphi,$$

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \sin \varphi, \quad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \cos \varphi; \quad r \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\sin \varphi, \quad r \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \cos \varphi;$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} = -r;$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} = -\frac{1}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} = 0;$$

ferner ist:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \frac{\partial n}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y};$$

$$\frac{\partial x}{\partial s} = \frac{\partial x}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial s} + \frac{\partial x}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial s}, \quad \frac{\partial y}{\partial s} = \frac{\partial y}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial s} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial s}.$$

Setzen wir diese vier Werte in die obige Gleichung von Heath ein, so resultirt:

$$\begin{aligned}
 \frac{n}{\varrho} &= \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial s} \\
 &= \left(\frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial s} \\
 &\quad + \left(\frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial s} \\
 &\quad + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial r}{\partial s} \\
 &\quad + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial x}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} \right) \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial s}.
 \end{aligned}$$

In Berücksichtigung der vorigen Gleichungen erhalten wir hieraus:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{dx}{ds} - \frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{dy}{ds} &= \frac{n}{\varrho} = \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial \varphi} \cdot \frac{dr}{ds} \\
 &\quad - r \frac{\partial n}{\partial r} \cdot \frac{d\varphi}{ds} \quad (\text{Stade}).
 \end{aligned}$$

Wenn wir nun den Krümmungsradius ϱ des Lichtstrahles durch Polarcoordinaten ausdrücken, so resultirt die Differentialgleichung:

$$(4) \quad d\varphi - \frac{d\left(\frac{dr}{r d\varphi}\right)}{1 + \left(\frac{dr}{r d\varphi}\right)^2} = \frac{1}{n} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial \varphi} dr - r \frac{\partial n}{\partial r} \cdot d\varphi \right\}.$$

Wenden wir diese Gleichung auf unseren speciellen Fall an, so ist:

$$n = N_1 \frac{r^3}{R^3}, \quad \frac{\partial n}{\partial \varphi} = 0$$

und

$$\frac{-d\left(\frac{dr}{r d\varphi}\right)}{1 + \left(\frac{dr}{r d\varphi}\right)^2} = -3 d\varphi, \quad \text{arc ctg } \frac{dr}{r d\varphi} = -3\varphi + C.$$

Da

$$\frac{dr}{r d\varphi} = \text{ctg } \tau_0 \text{ ist für } \varphi = 0^\circ,$$

so ist

$$C = \tau_0 \quad \text{und} \quad \frac{dr}{r d\varphi} = \text{ctg}(\tau_0 - 3\varphi),$$

folglich die Lichtlinie wie in (2):

$$r^3 \sin(\tau_0 - 3\varphi) = R^3 \sin \tau_0.$$

B. Bestimmung der Wellenfläche in der Kugel oder der Wellenlinie im Centralschnitte.

Die Wellenflächen sind Orthogonalflächen zu den Strahlenbüscheln, wenn der Brechungsindex eine Function der Entfernung eines Massenpunktes vom Coordinatenanfangspunkte ist. Die Strahlen sind dann gekrümmt, die Strahlenbüschel geschweift. Wenn dagegen der Index nur abhängig von einer Richtung in dem Medium ist und in dieser constant bleibt, wie bei den Krystallen, so sind die Strahlen geradlinig und die Wellenflächen sind nur nach gewissen Richtungen orthogonal, z. B. die Fresnel'schen Flächen. Der uns vorliegende Fall gehört der ersten Kategorie an.

1. Die Wellenflächen in rechtwinkligen Coordinaten. Man findet die Differentialgleichung der isogonalen Trajectorien mit dem Neigungswinkel δ aus:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\frac{dy}{dx} - \frac{dy'}{dx'}}{1 + \frac{dy}{dx} \cdot \frac{dy'}{dx'}}$$

wo y' und x' die Coordinaten des Lichtstrahles, y und x die der Trajectorie hedeuten. Dabei ist nach dem vorigen:

$$\frac{dy'}{dx'} = \frac{2xy + (y^2 - x^2) \operatorname{tg} \tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy \operatorname{tg} \tau_0},$$

also

$$\operatorname{tg} \delta \left\{ 1 + \frac{2xy + (y^2 - x^2) \operatorname{tg} \tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy \operatorname{tg} \tau_0} \times \frac{dy}{dx} \right\} + \frac{2xy + (y^2 - x^2) \operatorname{tg} \tau_0}{y^2 - x^2 - 2xy \operatorname{tg} \tau_0} - \frac{dy}{dx} = 0.$$

Eliminirt man hieraus $\operatorname{tg} \tau_0$ mittels der früheren Gleichung der Lichtcurve, nämlich:

$$\operatorname{tg} \tau_0 = \frac{y(y^2 - 3x^2)}{x(3y^2 - x^2) + R^2},$$

so erhält man die Differentialgleichung der isogonalen Trajectorie, speciell, wenn man $\delta = 90^\circ$ setzt, die Wellenlinie. Kürzer geschieht dies bekanntlich, indem man $-(dx/dy)$ an die Stelle von dy/dx setzt. Nach Einführung des Wertes von $\operatorname{tg} \tau_0$ erhält man:

$$x(y^2 + x^2)^2 + (y^2 - x^2)R^2 + \frac{dy}{dx} \{y(y^2 + x^2)^2 + 2xyR^2\} = 0.$$

Das Integral hiervon, also die Gleichung der Wellenlinie, wird:

$$(x^2 + y^2)^3 + 6 R^3 (x^2 + y^2) x - 8 R^3 x^2 = R_0^3 - 2 R^3 R_0^2,$$

wo R_0 ein willkürlicher Wert von x bei $y=0$ ist. Führt man Polarcoordinaten ein, so wird

$$(5) \quad r^6 - 2 R^3 r^3 \cos 3 \vartheta = R_0^3 - 2 R^3 R_0^2.$$

2. Einfacher gelangt man zu dieser Gleichung, wenn man in der Differentialgleichung den Lichtstrahl für Polarcoordinaten $-(r d\vartheta/dr)$ an die Stelle von $dr/r d\vartheta$ setzt, also:

$$\frac{r d\vartheta}{dr} = -\operatorname{ctg}(\tau_0 - 3\vartheta).$$

Man eliminiere zuvor τ_0 mittels (2), woraus sich ergibt:

$$3 \frac{dr}{r} = \frac{-R^3 \sin 3\vartheta}{r^3 - R^3 \cos 3\vartheta} d(3\vartheta),$$

oder

$$3 r^2 dr - 3 \frac{dr}{r} R^3 \cos 3\vartheta + R^3 \sin 3\vartheta d(3\vartheta)$$

und wenn man mit $2r^3$ multiplicirt und integrirt, die Gleichung (5).

3. Auf eine andere Art lässt sich noch die Gleichung der Wellenlinie finden, wenn man ausgeht von den Relationen für die Lichtwege bei constanter Zeit. Wegen der Beziehungen $ds = v dt$, $n = v_0 : v$ ist:

$$(6) \quad v_0 \int dt = \int n ds.$$

Wir gehen wieder von der Specialität $n = N_1 r^2 : R^2$ aus; danach ist für ein constantes t verschiedener Strahlenlängen:

$$t_1 = \frac{N_1}{v_0 R^2} \int_0^\vartheta r^2 \sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\vartheta}\right)^2} d\vartheta.$$

Führen wir das Differential der Gleichung (2) der Lichtlinie ein, so ist:

$$t_1 = \frac{N_1}{v_0 R^2} \int_0^\vartheta -\frac{1}{2} R^3 \sin \tau_0 \frac{d(\tau_0 - 3\vartheta)}{\sin(\tau_0 - 3\vartheta)^2}$$

$$= \frac{N_1}{3 v_0 R^2} R^3 \sin \tau_0 \operatorname{ctg}(\tau_0 - 3\vartheta),$$

oder

$$t_1 = \frac{N_1}{8 v_0 R^2} r^3 \cos(\tau_0 - 3 \vartheta) + C.$$

Nun ist für $t_1 = 0$, $\vartheta = 0$ der Radiusvector $r = R$, also

$$t_1 = \frac{N_1}{8 v_0 R^2} \{r^3 \cos(\tau_0 - 3 \vartheta) - R^3 \cos \tau_0\}.$$

Für den Axenstrahl ist:

$$t_1 = \int_R^{R_0} \frac{N_1 r^2 dr}{8 v_0 R^2} = \frac{N_1}{8 v_0 R^2} \{R_0^3 - R^3\}.$$

Mithin ist die Gleichung des Wellenzuges, welcher durch $x = R_0$ geht:

$$(7) \quad r^3 \cos(\tau_0 - 3 \vartheta) - R^3 \cos \tau_0 = R_0^3 - R^3.$$

Hieraus ist mittels (2) der Parameter τ_0 zu eliminiren. Zu diesem Zwecke schreibe (7) in der Form:

$$r^3 \cos(\tau_0 - 3 \vartheta) = R^3 \cos \tau_0 + (R_0^3 - R^3),$$

erhebe zum Quadrat und addire das Quadrat von (2), woraus

$$(8) \quad r^6 = R^6 + 2 R^3 (R_0^3 - R^3) \cos \tau_0 + (R_0^3 - R^3)^2.$$

Aus (2) folgt weiter:

$$\cos \tau_0 \cdot r^3 \sin 3 \vartheta = \sin \tau_0 (r^3 \cos 3 \vartheta - R^3)$$

und aus (7):

$$\cos \tau_0 (r^3 \cos 3 \vartheta - R^3) + \sin \tau_0 r^3 \sin 3 \vartheta = R_0^3 - R^3.$$

Eliminirt man aus den beiden letzten Gleichungen $\sin \tau_0$, so resultirt:

$$\cos \tau_0 (r^6 - 2 r^3 R^3 \cos 3 \vartheta + R^6) = (R_0^3 - R^3) (r^3 \cos 3 \vartheta - R^3).$$

Setzen wir den Wert von $\cos \tau_0$ in (8) ein, so erhalten wir wieder die Gleichung (5):

$$r^6 - 2 r^3 R^3 \cos 3 \vartheta + R^6 = (R_0^3 - R^3)^2.$$

Es ist bekannt, dass bei allen Bestimmungen der orthogonalen Trajectorien die Elimination des Parameters τ_0 vielfach auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt.

Rostock, 2. April 1901.

(Eingegangen 8. April 1901.)

9. Glimmentladung in Gasgemischen; von W. Heuse.

§ 1. E. Wiedemann¹⁾ erhitze ein Geissler'sches Rohr, in dem sich ausser Stickstoff von 10 mm Druck tropfbares Quecksilber befand. Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur die Quecksilberlinien allmählich an die Stelle der Stickstofflinien treten und bei 240°, d. h. bei einem Quecksilberdampfdruck von 57 mm, allein sichtbar sind. Diese Erscheinung erklärt er dadurch, dass der Strom nur durch die Quecksilbermoleküle geht und diese daher den Strom allein leiten.

Dasselbe Ergebnis erhielt er bei Versuchen mit Wasserstoff anstatt Stickstoff.

Ferner hat P. Lewis²⁾ gezeigt, dass schon eine äusserst geringe Menge Quecksilberdampf, dem Wasserstoff beigemischt, auf die Lichtintensität seines Spectrums einen sehr starken Einfluss ausübt. So reducirte Quecksilberdampf von 0,00135 mm Druck (Sättigungsdruck bei 21°), Wasserstoff von 3 mm Druck bei Zimmertemperatur beigemischt, die Helligkeit des Wasserstoffspectrums auf weniger als die Hälfte, wobei die Quecksilberlinien sehr stark hervortraten.

Es ist hiernach also wenig Wasserstoff und Stickstoff im Quecksilberdampf in Geissler'schen Röhren spectralanalytisch sehr schwer oder gar nicht, wenig Quecksilberdampf im Wasserstoff und Stickstoff sehr leicht nachzuweisen.

Ebenso ist nach Collie und Ramsay³⁾ wenig Wasserstoff und Stickstoff im Helium leicht, weniger als 10 Proc. Helium in Stickstoff und Wasserstoff gar nicht spectralanalytisch nachzuweisen.

Diese Thatsachen führten auf die Frage danach, wie ein Gasgemisch bei der Glimmentladung den elektrischen Strom leitet.

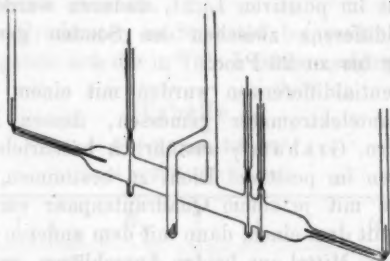
1) E. Wiedeman, Wied. Ann. 5. p. 500. 1878.

2) P. Lewis, Wied. Ann. 69. p. 398. 1899.

3) J. N. Collie u. W. Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 19. p. 701. 1896.

§ 2. Um der Beantwortung dieser Frage näher zu treten, habe ich ein Gemisch von Stickstoff und Quecksilberdampf zur Untersuchung gewählt und zunächst den Potentialgradienten G im positiven ungeschichteten Licht bestimmt: 1. im Stickstoff, 2. im Quecksilberdampf, 3. in einem Gemisch beider Substanzen.

§ 3. Die Messung geschah durch Platinsonden, die sich in genau gemessenem Abstände voneinander befanden (ca. 1 cm) bei constantem von einer Hochspannungsbatterie von 2000 Volt geliefertem Strome. Das Geissler'sche Rohr hatte 2,4 cm Durchmesser und 18,5 cm Länge (vgl. Figur). Bei allen



Messungen wurden Stahlelektroden benutzt. Der Ansatz A konnte in eine Kältemischung gesenkt werden, sodass der im Rohre befindliche Quecksilberdampf zum Teil in den Ansatz hineindestillirte, wodurch der gewünschte, der Temperatur der Kältemischung entsprechende Quecksilberdampfdruck hergestellt wurde.

Ausserdem konnte in dem Ansätze auf die von Warburg¹⁾ angegebene Weise Natrium erzeugt werden, um den letzten Rest von Sauerstoff aus dem Stickstoff zu entfernen. Ich benutzte zu den Messungen den argonhaltigen atmosphärischen Stickstoff, der durch weissen Phosphor von Sauerstoff, alsdann von Kohlensäure und Wasser befreit wurde.

Das Versuchsrohr befand sich in einem doppelwandigen eisernen Ofen. Es wurde durch Erhitzen und Auspumpen möglichst gereinigt. War dies erreicht, so wurde Stickstoff eingelassen und der Druck hergestellt, bei dem das positive

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

Licht die gewünschte Länge hatte, keine Schichten zeigte, und der Strom constant war; das letztere wurde mittels eines in die Strombahn eingeschalteten Telephons festgestellt. Dann wurde das Rohr abgeschmolzen. Es war vorteilhaft, dies bei der Temperatur vorzunehmen, bis zu der die Versuche angestellt werden sollten, da im Falle, dass das Abschmelzen bei Zimmertemperatur stattfand, beim Erwärmen das positive Licht sich leicht verkürzte. Hierdurch wurden die Messungen gestört. Es befand sich nämlich in diesem Falle die von der Anode entferntere Sonde an der Grenze des positiven Theiles der Entladung, wo nach Graham¹⁾ der Potentialgradient geringer ist, als im positiven Licht, dadurch wurde dann auch die Potentialdifferenz zwischen den Sonden geringer. Der Fehler betrug bis zu 20 Proc.

Die Potentialdifferenzen wurden mit einem Thomson'schen Quadrantelektrometer gemessen, dessen Bau in der Arbeit des Hrn. Graham²⁾ ausführlich beschrieben ist. Um den Gradienten im positiven Licht zu bestimmen, wurden die beiden Sonden mit je einem Quadrantenpaar verbunden, die Nadel zuerst mit dem einen, dann mit dem anderen Quadrantenpaar. Ist A das Mittel aus beiden Ausschlägen, so ergibt sich

$$V = C \cdot \sqrt{A}.$$

Bei der Messung des Kathodengefalles wurde ein Quadrant durch eine zur Erde geleitete Platte ersetzt, die drei anderen Quadranten, sowie die Nadel auf das gleiche Potential der betreffenden Sonde geladen. Die Kathode war in diesem Falle zur Erde abgeleitet.

Zur Bestimmung der Stromstärke war ein Wiedemann'sches Galvanometer eingeschaltet, bei dem ein Strom von $4,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. einen Ausschlag von einem Scalenteil ergab.

Zu den Druckmessungen wurde ein Quecksilbermanometer mit etwa 12 mm weiten Schenkeln benutzt; es war von beiden Seiten her ausgepumpt und dann der eine Schenkel zugeschmolzen worden. Abgelesen wurde mit einem Bamberg'schen Kathetometer, welches $\frac{1}{100}$ mm angab. Nach der von

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49. 1898.

2) l. c.

Röntgen¹⁾ angegebenen Art stellte ich auf die Quecksilberkuppen ein.

§ 4. Das positive Licht bildete eine gleichförmig leuchtende, fast den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllende Säule, gegen die Kathode etwas abgerundet und von der Anode durch eine schmale, etwas dunkle Stelle getrennt. Auf der Anode selbst war eine hellleuchtende Lichthaut vorhanden. Nach Graham²⁾ ist in diesem Falle der Gradient im positiven Licht, abgesehen von der Grenzschicht, constant. Es genügte daher für die Messung des Gradienten im positiven Licht, wenn ich zwei etwa in der Mitte des positiven Lichtes angebrachte Sonden benutzte.

Für den Gradienten im Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen ergaben sich die in Tab. I zusammengestellten Werte.

Tabelle I.

$p = 1,4 \text{ mm bei } 22^\circ$.

$i = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$

t	G_N	t	G_N
22	37,4	128	37,5
53	38,2	153,3	37,5
73	39,1	173,6	37,3
103	38,7	201,1	37,3
113	38,8		

Zum Vergleiche führe ich an, dass nach den Versuchen von A. Herz³⁾ sich für die vorliegenden Verhältnisse $G_N = 37,5$ ergeben würde.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass G_N bei constanter Dichte von der Temperatur unabhängig ist. In Bezug auf diesen Einfluss der Temperatur auf G_N hat Hr. Schmidt⁴⁾ dasselbe Resultat erhalten, wie ich.

§ 5. Potentialgradient im gesättigten Quecksilberdampf G_q . Das möglichst gut, wie oben beschrieben, evacuirte und von

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 586. 1873.

2) W. P. Graham, l. c.

3) A. Herz, Wied. Ann. 54. p. 244 ff. 1895.

4) G. C. Schmidt, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. Nr. 15. p. 265. 1899; Ann. d. Phys. 1. p. 625. 1900.

den occludirten Gasen befreite Rohr enthielt tropfbares Quecksilber. Es wurde stark erhitzt, damit durch den Quecksilberdampf etwa noch vorhandenes Gas absolut entfernt wurde, und dann in diesem Zustande von der Pumpe abgeschmolzen. Der dunkle Raum wurde sehr schmal, doch verschwand er nicht vollständig. Bei Temperaturen über 200° umfasste das positive Licht das Kathodenlicht, durch eine schmale dunkle Schicht von ihm getrennt. Das dann noch aus dem Ofen herausragende kurze Ende des Zuleitungsrohres wurde nach dem Abkühlen auch abgeschmolzen, sodass ein schädlicher Raum durchaus vermieden werden konnte, und in dem Rohre sicher gesättigter Dampf, welcher der Ofentemperatur entsprach, vorhanden war.

Die Versuche waren nur in einem beschränkten Temperaturintervall ausführbar, da unter 160° der Strom inconstant wurde, über 200° die Entladung aussetzte.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate wurden durch graphische Interpolation aus drei Versuchsreihen erhalten.

Tabelle II.

$$i = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$$

t	p	G_q	$\frac{G_q}{p}$
162,6	4,84	11,2	2,31
170	6,41	12,7	1,98
180	9,23	14,8	1,61
190	13,07	16,9	1,29
197,3	16,71	18,6	1,11

Hierbei will ich bemerken, dass die grösste Abweichung der Werte, aus denen G_q interpolirt ist, 3 Proc. betrug.

Auffällig ist der kleine Wert der Gradienten im Quecksilberdampf. Nach A. Herz¹⁾ beträgt er bei 4 mm Druck für Stickstoff 89,3, für Wasserstoff 63,8 Volt bei einer Rohrweite von 25 mm. Der Einfluss des Unterschiedes der Röhren-

1) A. Herz, l. c.

weite von 1 mm, der zwischen dem Herz'schen und meinem Versuchsrohr besteht, fällt übrigens bei einem Druck von 4 mm nicht mehr ins Gewicht. Das Verhältnis G/q nimmt, wie bei Stickstoff und Wasserstoff, mit zunehmendem Drucke ab, doch in höherem Maasse als bei diesen Gasen.

§ 6. Potentialgradient in dem Gemisch von Stickstoff und Quecksilberdampf (G_g).

Tabelle III.

$$p_{N_{18^\circ}} = 1,2 \text{ mm. } i = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$$

t	p_g	G_g	G_g	$G_g - G_g$	$\frac{G_g}{p_N + p_g}$
18	0,00105	35,4	—	—	—
53,3	0,0167	31,1	—	—	—
70	0,050	29,2	—	—	—
77	0,0725	28,6	—	—	—
81	0,0984	27,8	—	—	—
86	0,1315	27,5	—	—	—
91	0,1747	27,3	—	—	—
97	0,248	27,4	—	—	—
106	0,390	29,0	—	—	—
120	0,779	34,1	—	—	—
131	1,297	37,1	—	—	—
142	2,10	42,2	—	—	—
154,3	3,49	48,3	—	—	—
162,4	4,81	52,9	11,1	41,8	8,8
170,5	6,54	57,4	12,8	44,6	7,42
182,7	10,16	62,4	15,3	47,1	5,49
192	14,01	67,8	17,4	49,6	4,40

Aus diesen Versuchen ergibt sich die merkwürdige Tatsache, dass die Beimengung einer kleinen Menge Quecksilberdampf zum Stickstoff den Gradienten im ungeschichteten positiven Licht erniedrigt. Er sinkt von 35,4 Volt bei 18° ($p_g = 0,00105$) auf 27,3 Volt bei 91° (0,175), wo er den kleinsten Wert erreicht, um dann wieder zu steigen.

Auf Grund dieses Ergebnisses war anzunehmen, dass der Gradient im quecksilberdampffreien Stickstoff noch grösser als 35,4 Volt wäre. Um dies festzustellen, versah ich das Ver-

sucharohr mit einem seitlichen Ansatz (vgl. Figur), der in eine Kältemischung von -20° bez. -79° eingetaucht werden konnte; infolge dessen herrschte auch in dem Versucharohr nach einer entsprechenden Wartezeit der dieser Temperatur entsprechende Quecksilberdampfdruck. Aus der Konstanz der Ausschläge konnte festgestellt werden, wann der Diffusionsvorgang beendet war.

Tabelle IV.

$$p_N = 0,98 \text{ mm. } i = 0,17 \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$$

t	G	p_s
+ 18°	34,5	105 · 10 ⁻⁶
- 20	35,6	1,6 · 10 ⁻⁶
- 79	35,7	0,0027 · 10 ⁻⁶
+ 18°	34,6	105 · 10 ⁻⁶

Tab. IV zeigt, dass, wie zu erwarten war, die völlige Entfernung von Quecksilberdampf noch ein weiteres Ansteigen des Gradienten im positiven Licht zur Folge hat, deutlich bemerkbar allerdings nur bei einer Abkühlung bis -20° , da die durch weitere Temperaturerniedrigung hervorgebrachte Vergrößerung von G innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Die Tab. III und IV ergeben also das Resultat, dass Quecksilber auch in sehr kleinen Mengen den Gradienten vermindert. Er sinkt bei einer Erwärmung von -79° auf 91° , um ca. 9,5 Volt. Dann steigt er wieder. Aus den Temperaturen, für welche G_s aus Tab. II bekannt ist, sind die Werte von G_s und $G_s - G_g$ in die Tab. III aufgenommen. Letztere steigen mit wachsendem Quecksilberdampfdruck.

§ 7. Kathodengefälle in dem Gemisch von Stickstoff und Quecksilberdampf. Zur Ergänzung der beschriebenen Versuche habe ich noch den Einfluss des Quecksilberdampfes auf das normale Kathodengefälle des reinen Stickstoffs bestimmt. Um im Stickstoff das normale und constante Kathodengefälle zu erhalten, war durch Natrium in statu nascendi nach Warburg's Angabe der letzte Rest von Sauerstoff entfernt. Die Messung des Kathodengefalles ergab den Wert 230 Volt. Warburg findet 232 Volt.

Tabelle V.

Quecksilberdampf-Kathodengefälle. $i = 0,02 \cdot 10^{-3}$ Amp.

t	p	E	t	p	E
164	5,09	393	180	9,25	386
171	6,54	383	190	13,08	393
178	8,62	378	198	17,14	400

Die Werte für das Kathodengefälle an Stahlelektroden im Quecksilberdampf ergeben sich aus Tab. V. Der Mittelwert beträgt 389 Volt. Warburg findet bei Anwendung einer Quecksilberkathode 340 Volt.

Befand sich in dem Versuchsrohr ausser Stickstoff tropfbares Quecksilber, so ergaben sich als Werte für das Kathodengefälle bei verschiedenen Temperaturen die in Tab. VI angegebenen.

Tabelle VI.

 $p_N = 1,8$ mm.

t	E	p_i	i
15	230	0,00105	$0,39 \cdot 10^{-3}$
70	230	0,05	$0,39 \cdot 10^{-3}$
103	245	0,33	$0,39 \cdot 10^{-3}$
122	258	0,82	$0,39 \cdot 10^{-3}$
142	304	2,10	$0,34 \cdot 10^{-3}$
171	364	6,54	$0,24 \cdot 10^{-3}$
183	418	10,16	—

Wie Tab. VI zeigt, fängt der gesättigte Quecksilberdampf von einer Temperatur zwischen 70° und 100° an, das Kathodengefälle merklich zu steigern.

(Eingegangen 2. April 1901.)

10. Glimmentladung im Helium; von W. Heuse.

§ 1. Collie und Ramsay¹⁾ haben einige Versuche über die elektrische Entladung im Helium angestellt. Nach ihnen „zeigt eine Plücker'sche Röhre die Erscheinungen einer Vacuumröhre schon bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck“.

Zur näheren Untersuchung des von Collie und Ramsay gefundenen Resultates, habe ich die im Folgenden beschriebenen Messungen ausgeführt.

Bei den Versuchen wurde ein Geissler'sches Rohr von derselben Art wie bei der Untersuchung der Glimmentladung in einem Gasgemisch benutzt; beobachtet wurde:

1. der Potentialgradient im positiven Glimmlicht, 2. das Kathodengefälle, 3. der Verlauf des Gradienten durch das ganze Rohr, 4. das Spectrum des Heliums.

§ 2. Das benutzte Helium wurde durch Erhitzen von Cleveit gewonnen (vgl. Fig. 1). Es entwickelte sich langsam –

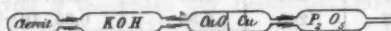


Fig. 1.

im Durchschnitt aus 40 g Mineral in der Minute $\frac{1}{4}$ ccm von Atmosphärendruck. Die Entwicklung konnte mindestens 20 Stunden fortgesetzt werden.

§ 3. Um das im Entwicklungsapparat befindliche Helium nicht zu verlieren und auch bei den späteren Versuchen möglichst ohne Verluste arbeiten zu können, wurde ein der Töppler'schen Quecksilberluftpumpe nachgebildeter Pumpapparat benutzt. Die Construction ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Rohrenden *m* und *n* sind gemeinsam mit dem Entwicklungsapparat verbunden. Nachdem alle Hähne geöffnet sind, wird durch *c* das ganze System ausgepumpt, dann *c* geschlossen

1) J. N. Collie u. W. Ramsay, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. p. 701. 1896.

und die Gasentwicklung beginnt. Nach ihrer Beendigung wird der Hahn *a* geschlossen und das Quecksilbergefäß *R* gehoben, bis die Capillare *h* gefüllt ist; das nach diesem ersten Pumpenzug in dem capillaren Teil zurückbleibende Quecksilber schliesst dann das im Behälter *A* befindliche Gas ab. Durch fortgesetztes Pumpen kann nun alles im Entwicklungsapparat befindliche Gas in den Behälter *A* befördert werden. Dessen Dimensionen sind so abgepasst, dass der Druck des in ihm aufgespeicherten Gases denjenigen der in der Capillare *h* befindlichen Quecksilbersäule nicht überschreitet, das Gas also unter Barometerverschluss bleibt, selbst wenn der übrige Apparat ganz evacuirt ist. Ist dies geschehen, so schaltet man zwischen *m* und *n* das Versuchrohr, sowie ein Rohr mit Reinigungsmitteln ein; das Helium ist währenddessen durch den Barometerverschluss vor Verunreinigung geschützt. Der Apparat kann dann wieder ausgepumpt und nach Schliessen von *c* und Oeffnen von *a* mit Helium gefüllt werden. Das gebrauchte Gas wird durch *b* zurückgepumpt. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden und es wird ihm erst durch Unbrauchbarwerden des Hahnes *a* eine Grenze gesetzt. Beginnt dies einzutreten, so hebt man das Quecksilber bis *a* und treibt dadurch alles Gas aus dem Reservoir in den Versuchsapparat. Schliesst man nun *d*, so kann man *a* frisch fetten nur unter Verlust des zwischen *a*, *c* und *d* befindlichen Gases. Durch Vereinigung der Hähne *a* und *c* zu einem Dreiweghahn liesse sich dieser schädliche Raum noch verkleinern. Nach dem Auspumpen dieses Raumes ist der Apparat wieder wie vorher zu benutzen.

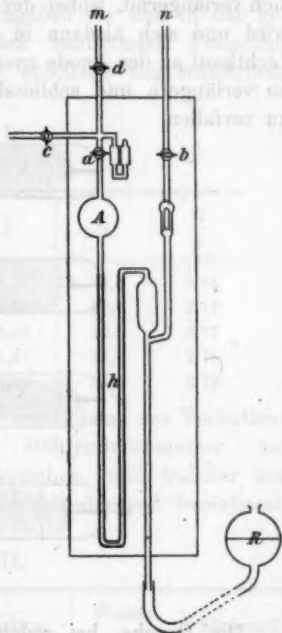


Fig. 2.

§ 4. Wenn bei Herabsetzung des Druckes in einem Geissler'schen Rohre Glimmentladung eintritt, so verbindet zuerst ein schmaler leuchtender Streifen die beiden Elektroden. Wird der Druck mehr und mehr verringert, so tritt zunächst der Faraday'sche dunkle Raum deutlich auf, mehr und mehr sich verlängernd, wobei der positive Büschel breiter und kürzer wird und sich alsdann in hinreichend weiter Röhre auf eine Lichthaut an der Anode zusammenzieht, um sich hierauf weiter zu verlängern und schliesslich in helle und dunkle Schichten zu zerfallen.

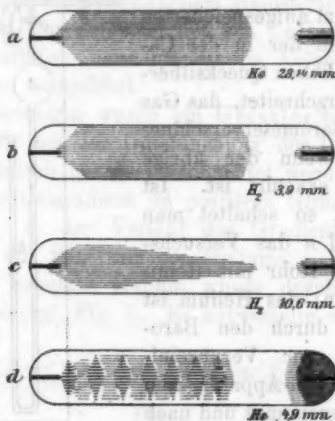


Fig. 3.

Die Drucke, bei welchen die verschiedenen Stadien der Glimmentladung auftreten, sind für die verschiedenen Gase verschieden, höher im Wasserstoff als im Stickstoff, höher im Helium als im Wasserstoff. Aus den Abbildungen (Fig. 3 a—d) sieht man, dass bei einem Druck von 28,1 mm Helium ungefähr dasselbe Bild zeigt, wie Wasserstoff bei 3,9 mm. Der an die Röhrenwand anschliessende positive Büschel war 114 mm, der dunkle Raum 36 mm lang. In Wasserstoff von 10,6 mm Druck hatte der positive Büschel die Glaswand noch nicht erreicht und erstreckt sich mit zugespitztem Ende bis beinahe an die Kathode.

Die Schichtenbildung beginnt beim Helium schon zwischen

5—6 mm Druck. (Um ein klareres Bild zu erhalten, ist die photographische Aufnahme erst bei 4,9 mm gemacht.) Bei Wasserstoff konnte ich wegen der Unruhe des Lichtes diese Erscheinung, die ungefähr bei 1 mm Druck auftritt, nicht photographiren, da die Expositionszeit 30 Secunden betrug.

§ 5. Hierunter folgen die Angaben für den in der gewöhnlichen Weise mittelst Sonden bestimmten Potentialgradienten G in Volt per cm im positiven ungeschichteten Licht im Helium.

Tabelle I.

$$i = 0,52 \cdot 10^{-3} \text{ A.}$$

p	G	$\frac{G}{p}$	p	G	$\frac{G}{p}$
5,18	15,2	2,93	8,73	24,8	2,84
6,08	17,7	2,91	9,64	26,7	2,77
6,68	19,3	2,89	10,46	28,9	2,77
7,36	20,8	2,82	11,44	31,5	2,75
8,00	22,7	2,84	12,53	34,0	2,72

Die folgende Tabelle soll zur Vergleichung des Verhaltens verschiedener Gase dienen. Der Röhrendurchmesser, auf welchen sich die Beobachtungen beziehen, und welcher den Gradienten zwar merklich, aber nicht bedeutend beeinflusst, ist mit verzeichnet.

Tabelle II.

	Quecksilber	Helium	Helium	Wasserstoff	Stickstoff
p	13,1	12,5	0,8	8,37	8,0
$2 R$	24 mm	23	23	15	15
G	16,9	34	22,7	112	156,8
$\frac{G}{p}$	1,29	2,72	2,84	13,4	19,6
Beobachter	Heuse	Heuse	Heuse	Herz	Herz

Ordnet man also die betrachteten Gase nach steigendem Wert des unter gleichen Verhältnissen genommenen Gradienten, so erhält man die Reihenfolge: Quecksilber, Helium, Wasserstoff, Stickstoff.

G/p nimmt nach Tab. II beim Helium, wie bei anderen Gasen, mit zunehmendem Drucke ab; diese Abnahme von G/p ist am bedeutendsten beim Quecksilber, dann folgen Stickstoff und Wasserstoff, die gleiches Verhalten zeigen: am geringsten ist die Aenderung beim Helium.

§ 6. Die Tab. III giebt die Werte für das normale Kathodengefälle im Helium und zwar in einem 2,5 cm weiten Rohr. Dieselbe Messung habe ich mit dem 4,5 cm weiten Rohr, welches mit beweglichen Sonden versehen war, ausgeführt und fand übereinstimmend $E = 253$ Volt, während Hr. Strutt¹⁾ 226 Volt angiebt. Möglicherweise hatte er reineres Gas zur Verfügung.

Tabelle III.

$i = 0,05 \cdot 10^{-3}$ Amp.

p	E	p	E
14,8	253	8,4	251,5
11,4	251	6,8	251
10,7	249	5,8	253
9,7	251		

§ 7. Schliesslich habe ich noch den Potentialverlauf im ganzen Rohr bestimmt. Zu dieser Untersuchung wurden etwa 2,5 mm voneinander entfernte bewegliche Platinsonden benutzt, wie sie W. P. Graham anwandte und in seiner Arbeit näher beschrieben hat.²⁾ Hierbei zeigte sich die Schwierigkeit, dass die Potentialdifferenzen von 2—4 Volt zu klein waren, um bei idiostatischer Schaltungsweise des Elektrometers gemessen werden zu können. Es musste daher die heterostatische Schaltung angewandt werden.

Erteilt man der Nadel bez. den Quadrantenpaaren die Potentiale N , Q_1 , Q_2 , so erhält man für den Ausschlag A_1 die Gleichung:

$$(1) \quad A_1 = \alpha(Q_1 - Q_2)[N - \frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)],$$

worin α die Elektrometerconstante bedeutet. Wie Gleichung (1) zeigt, kann $(Q_1 - Q_2)$ bei constantem Nadelpotential nur dann

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. 49. p. 293. 1900.

2) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 49. 1898.

dem Ausschlage A_1 proportional gesetzt werden, wenn $\frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)$ gegen N klein ist und vernachlässigt werden kann. Im vorliegenden Falle konnte dies aber durchaus nicht geschehen, und es war daher nicht möglich, aus Gleichung (1) die Potentialdifferenz zu berechnen, da sie zwei unbekannte Grössen $(Q_1 - Q_2)$ und $(Q_1 + Q_2)$ enthält.

Erteilt man nun aber der Nadel das gleiche, aber entgegengesetzt elektrische Potential, so erhält man die Gleichung:

$$(2) \quad A_2 = \alpha(Q_1 - Q_2)[-N - \frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)].$$

Subtrahirt man jetzt Gleichung (2) von Gleichung (1), so fällt $\frac{1}{2}(Q_1 + Q_2)$ heraus und man erhält:

$$(3) \quad A_1 - A_2 = \alpha(Q_1 - Q_2) 2N,$$

$$(4) \quad \alpha = \frac{A_1 - A_2}{(Q_1 - Q_2) 2N}.$$

Aus Gleichung (4) lässt sich unter Benutzung bekannter Nadel- und Quadrantenpotentiale die Elektrometerconstante α , und wenn sie bekannt ist, aus der Differenz der Ausschläge, die durch Vertauschung des Vorzeichens der Nadelladung entstehen, jede Potentialdifferenz nach Gleichung (3) berechnen. Bei dieser Methode muss sehr genau darauf geachtet werden, dass die Lage der Nadel beiden Quadrantenpaaren gegenüber genau symmetrisch ist; ein Kriterium hierfür ist die That- sache, dass bei gleicher Ladung der Quadranten die Nadel ihre Stellung nicht ändert, welches auch ihr Potential sei. Diese Stellung musste öfter controlirt werden, da der Einfluss der Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf den Coconfaden der Auf- hängung den Nullpunkt von Tag zu Tag etwas änderte.

Da es bei der Messung des Potentialverlaufes nicht darauf ankommt, den absoluten Wert des Gradienten zu bestimmen, sondern dessen Aenderung, so gebe ich nur eine graphische Darstellung des Verlaufes, in der als Abscisse die Entfernung der Sonden von der Anode, als Ordinate die direct abgelesene Potentialdifferenz der Sonden eingetragen ist. Die Fig. 4 be- zieht sich auf diejenige Entladungsform bei der die Anode von einer dünnen Lichthaut bedeckt ist, während der übrige Teil des Rohres dunkel bleibt. Es gelang mir nicht, eine

andere Glimmerscheinung herbeizuführen, was wohl durch die Weite des Rohres verursacht ist. Wie die Fig. 4 zeigt, hat der Gradient vor der Kathode ein starkes Minimum, vor der Anode ein etwas schwächeres; etwa in der Mitte des Rohres erreicht er ein Maximum. Graham findet im Stickstoff bei

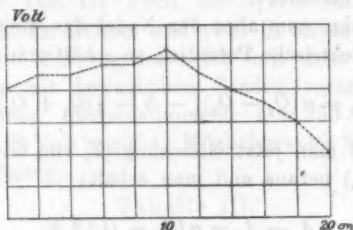


Fig. 4.

dieser Entladungsform einen ganz ähnlichen Verlauf, nur mit dem Unterschiede, dass dort das Maximum ziemlich nahe an der Anode liegt.

§ 8. Bei der spectroscopischen Betrachtung zeigte das Kathodenlicht nur die bekannten Heliumlinien, während das Spectrum des Anodenlichtes ein anderes Aussehen hatte. Anfangs glaubte ich ein zweites Heliumspectrum vor mir zu haben, doch konnte ich die an der Kathode nicht bemerkten Linien auf Verunreinigung durch Stickstoff zurückführen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Warburg, für seine Anregung und vielseitige Unterstützung während dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

(Eingegangen 2. April 1901.)

11. *Ueber Gitterbeobachtungen;* *von L. Zehnder.*

Stellt man in bekannter Weise einen Spalt einem Reflexionsbeugungsgitter gegenüber, so erhält man bei Beleuchtung des Spaltes mit Natriumlicht in den Beugungsspectren die beiden hellen Natriumlinien um so schärfer begrenzt, je genauer Spalt und Gitterlinien einander parallel gestellt werden. Ist aber das benutzte Natriumlicht sehr intensiv, so können verbreiterte Natriumbildungen erhalten werden, im wesentlichen aus zwei hellen Banden bestehend, von denen jede in ihrer Mitte von einer ganz scharfen dunkeln Linie durchsetzt ist. Diese dunkeln Linien erinnern an die dunkeln Absorptionslinien bei der Umkehrung des Natriumspectrums. Es drängt sich daher von selbst die Vermutung auf, dieselben seien in der That Absorptionslinien, hervorgebracht durch die weniger heisse, den intensivsten Flammenkegel umgebende Flammenhülle. Man erhält die Erscheinung längere Zeit unverändert durch Verdampfen von Natriumsalzen, mit denen Asbestdochte, Platindrahtbündel oder dergleichen eingerieben bez. erfüllt sind, in der Glasbläserlampe, namentlich aber im Linnemann'schen mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeisten Brenner.

An den dunkeln Natriumabsorptionslinien ist schon vor einigen Jahren das von Zeeman entdeckte Phänomen beobachtet worden. Man erhielt eine Verbreiterung und sogar eine richtige Aufsplitterung der genannten dunkeln Linien, wenn das Natriumlicht aus einem starken Magnetfeld hervorging.

Bei Anlass einer Vergleichung der Wirkung von Michelson's Stufengitter mit derjenigen von Rowland's Concavgitter bezüglich des Zeeman'schen Phänomens habe ich

gleichfalls eine deutliche Aufspaltung jener mit Hilfe des Rowlandgitters erzeugten dunkeln Natriumlinien erhalten, wenn das emittirte Natriumlicht aus einem starken Magnetfeld hervorging. Während ich aber zuerst den ursprünglichen Zeeman'schen Versuchen entsprechend bei Beobachtung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien eine Aufspaltung jeder dunkeln Natriumlinie in drei Einzellinien erwartete, fand ich nur eine Aufspaltung von jeder derselben in zwei scharf gesonderte Einzellinien; überdies war die Aufspaltung für beide Natriumlinien etwas ungleich gross. Mit dem Nicol analysirt zeigte sich dann, dass in jeder Nicolstellung jede der beiden dunkeln Natriumlinien in zwei Einzellinien aufgesplittet wird, allerdings von ungleicher Aufspaltungsbreite für die beiden Hauptstellungen des Nicols; daher muss das nach der Kraftlinienrichtung und das senkrecht zu derselben polarisirte emittirte Licht für jede der beiden Natriumlinien je zwei verschiedene Wellenlängen besitzen können¹⁾, wenn es wenigstens gestattet ist, jene dunkeln Natriumlinien als Absorptionslinien aufzufassen, hervorgerufen durch Natriumteilchen, die selber Licht auszusenden vermögen.

Nun ist wohl die Beobachtung bemerkenswert, dass man unter geeigneten Versuchsbedingungen ohne magnetische Einwirkungen, nur durch Intensitätsänderungen der Lichtquelle allein, ganz ähnliche Aufspaltungen der dunkeln Natriumlinien erhalten kann. Um wenigstens von der Möglichkeit solcher Erscheinungen uns Rechenschaft zu geben, wollen wir über die betreffenden, in den Beugungsspectren zu erwartenden Intensitätsverhältnisse einige Rechnungen anstellen.

Wir nehmen an, ein Spalt werde im Krümmungsmittelpunkt des Concavgitters parallel den Gitterlinien, senkrecht und symmetrisch zu der optischen Axe des Gitters aufgestellt. Er werde beleuchtet mit monochromatischem Licht von der Wellenlänge λ , das der optischen Gitteraxe parallel auf ihn fällt. Der Einfachheit halber untersuchen wir nur die Vorgänge, die sich im isotropen Medium in einer Ebene durch die genannte optische Axe und senkrecht zu den Gitterlinien abspielen.

1) Vgl. auch P. Zeeman, Arch. Néerl. (II) 5. p. 237. 1900.

in A' zu einer Schwingungsbewegung zusammen, deren Amplitude proportional ist dem Integral

$$\int_{s=-s}^{s=+s} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} ds db$$

und bei Berücksichtigung aller Gitterstäbchen des ganzen Gitters erhalten wir dafür das Doppelintegral

$$\int_{-B}^{+B} \int_{-s}^{+s} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} ds db,$$

wenn b den Gitterbogen MG , db die Aenderung dieses Gitterbogens bezeichnet. Eine Beziehung zwischen x und s erhalten wir, für α als spitzen Winkel von CG gegen CM , durch die Gleichung

$$(s + R \sin \alpha)^2 + R^2 \cos^2 \alpha = (R + \delta + x)^2.$$

Mit Vernachlässigung der Quadrate und der Doppelproducte der kleinen Grössen δ und x wird

$$s^2 + 2Rs \sin \alpha = 2R(\delta + x).$$

Unter der beschränkenden Voraussetzung, dass α ein kleiner Winkel sei, ersetzen wir $\sin \alpha$ durch α . Ferner ist dann annähernd für $x = 0$:

$$s_0^2 + 2Rs_0 \sin \alpha = 2R\delta,$$

$$\delta = s_0 \sin \alpha + \frac{s_0^2}{2R} = s_0 \alpha + \frac{s_0^2}{2R},$$

worin s_0 den Abstand von A und C bedeutet. Daher ist

$$x = \frac{s^2 - s_0^2}{2R} + (s - s_0)\alpha = \frac{s^2 - s_0^2}{2R} + \frac{(s - s_0)b}{R}$$

in das Doppelintegral einzusetzen und es wird dasselbe umgewandelt in

$$\int_{-B}^{+B} \int_{-s}^{+s} \cos \frac{\pi}{\lambda R} [s^2 - s_0^2 + 2sb - 2s_0b] ds db.$$

Dieses Integral lässt sich auflösen, wenn wir den Cosinus entwickeln und für die trigonometrischen Functionen ihre entsprechenden unendlichen Reihen einsetzen. Indessen erhalten

wir, weil die Gitterbreite $2B$ in der Regel im Verhältnis zum Gitterradius R nicht verschwindend klein ist, eine gar zu grosse Zahl von zu berücksichtigenden Gliedern. Wir wollen daher die weitere beschränkende Voraussetzung machen, es seien B und S kleine Grössen, sodass wir jeden Sinus durch das erste Glied der Sinusreihe, durch sein Argument, jeden Cosinus aber durch die beiden ersten Glieder der Cosinusreihe ersetzen dürfen. Bei der Integration nach s und nach b in den Grenzen $\pm S$ bez. $\pm B$ fallen sodann alle Glieder weg, die in den auftretenden Producten mit ungeraden Potenzen von s oder von b auftreten; denn diese werden durch die Integration in gerade Potenzen verwandelt. Die übrigen Glieder ergeben für jenes Doppelintegral, wenn abkürzungsweise für $\pi/\lambda R = k$ eingesetzt wird:

$$\begin{aligned} & \int_{-B}^{+B} \int_{-S}^{+S} \{ [1 - \frac{1}{2}(ks^2)^2] [1 - \frac{1}{2}(ks_0^2)^2] [1 - \frac{1}{2}(2ksb)^2] [1 - \frac{1}{2}(2ks_0b)^2] \\ & \quad + k^2 s^2 s_0^2 [1 - \frac{1}{2}(2ksb)^2] [1 - \frac{1}{2}(2ks_0b)^2] \} ds db \\ &= \int_{-B}^{+B} \int_{-S}^{+S} \{ 1 - \frac{1}{2}k^2 s^4 - \frac{1}{2}k^2 s_0^4 - 2k^2 s^2 b^2 - 2k^2 s_0^2 b^2 + \frac{1}{2}k^4 s^4 s_0^4 \\ & \quad + k^4 s^6 b^2 - k^4 s^4 s_0^2 b^2 - k^4 s^2 s_0^4 b^2 + k^4 s_0^6 b^2 \\ & \quad + 4k^4 s^2 s_0^2 b^4 - \frac{1}{2}k^6 s^6 s_0^4 b^2 - \frac{1}{2}k^6 s^4 s_0^6 b^2 - 2k^6 s^6 s_0^2 b^4 \\ & \quad - 2k^6 s^2 s_0^6 b^4 + k^8 s^6 s_0^6 b^4 + k^2 s^2 s_0^2 + 4k^6 s^4 s_0^4 b^4 \} ds db \\ &= 4SB - \frac{2}{3}k^2 S^5 B - \frac{2}{3}k^2 S^3 B^3 + \frac{4}{15}k^4 S^7 B^3 \\ & \quad - s_0^2 [\frac{2}{3}k^2 S B^3 - \frac{2}{3}k^2 S^3 B + \frac{4}{15}k^4 S^5 B^3 - \frac{1}{15}k^4 S^3 B^5 \\ & \quad + \frac{8}{315}k^6 S^7 B^5] \\ & \quad - s_0^4 [2k^2 S B - \frac{1}{2}k^4 S^5 B + \frac{4}{3}k^4 S^3 B^3 + \frac{4}{15}k^6 S^7 B^3 \\ & \quad - \frac{1}{15}k^6 S^5 B^5] \\ & \quad + s_0^6 [\frac{4}{3}k^4 S B^3 - \frac{2}{15}k^6 S^5 B^3 - \frac{8}{15}k^6 S^3 B^5 + \frac{4}{315}k^8 S^7 B^5]. \end{aligned}$$

Die Intensität des in A' ankommenden Lichtes ist dem Quadrat dieses Ausdruckes proportional, also proportional einer Grösse

$$[f(S, B) - s_0^2 f_1(S, B) - s_0^4 f_2(S, B) + s_0^6 f_3(S, B)]^2.$$

Für kleine Werte von S und B , die wir ja diesen Rechnungen zu Grunde gelegt haben, überwiegen die ersten Glieder

$$\int_{-S}^{+S} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} ds db = \int_{-S}^{+S} \cos \frac{2\pi \sin \alpha}{\lambda} (s - s_0) ds db$$

$$= \frac{\lambda db}{2\pi \sin \alpha} \left[\sin \frac{2\pi \sin \alpha}{\lambda} (S - s_0) + \sin \frac{2\pi \sin \alpha}{\lambda} (S + s_0) \right].$$

Ersetzen wir die Summe der Sinus durch ein Product und integrieren wir nach b über ein sehr kleines endliches Gitterintervall $b_2 - b_1$ mit gleichbleibendem Winkel α , so wird die Lichtintensität in A' , die von diesem Intervall herrührt, proportional

$$\frac{\lambda^2 (b_2 - b_1)^2}{\pi^2 \sin^2 \alpha} \sin^2 \left(\frac{2\pi \sin \alpha}{\lambda} S \right) \cos^2 \left(\frac{2\pi \sin \alpha}{\lambda} s_0 \right).$$

Dieser Intensitätsausdruck ändert sich periodisch mit einer Aenderung von S ; denn

für $S \sin \alpha = 0, 2 \frac{\lambda}{4}, 4 \frac{\lambda}{4} \dots$ wird die Intensität Null,

„ $S \sin \alpha = 1 \frac{\lambda}{4}, 3 \frac{\lambda}{4}, 5 \frac{\lambda}{4} \dots$ „ „ „ ein Maximum.

Ferner ändert sich der Ausdruck periodisch mit s_0 ; denn

für $s_0 \sin \alpha = 0, 2 \frac{\lambda}{4}, 4 \frac{\lambda}{4} \dots$ wird die Intensität ein Maximum,

„ $s_0 \sin \alpha = 1 \frac{\lambda}{4}, 3 \frac{\lambda}{4}, 5 \frac{\lambda}{4} \dots$ „ „ „ Null.

Indessen kann auch dieses Resultat nur gelten für ein sehr kleines betrachtetes Gitterintervall $b_2 - b_1$, für welches wir $\sin \alpha$ als unabhängig von der Aenderung von b innerhalb des Intervalls betrachten dürfen. Um die Wirkung einer grösseren Gitterbreite zu erhalten, wollen wir den obenstehenden Ausdruck, welcher die Summe zweier Sinus enthält, unter Berücksichtigung der Abhängigkeit des Winkels α von dem betreffenden Gitterbogen b integrieren, jedoch unter Festhaltung der beschränkenden Voraussetzung, der Winkel α sei so klein, dass sein Sinus durch den Bogen ersetzt werden könne. Würde das Integral ohne eine solche beschränkende Voraussetzung aufgelöst, so ergäbe dies, was den Verlauf der Lichtintensität in den verschiedenen Spaltpunkten anbetrifft, bei der tatsächlichen Kleinheit des Winkels α nur eine geringe Verschiebung bez. Drehung der Curven, ohne grössere Gestalts-

änderungen derselben. Denn für das grösste von mir verwendete Rowlandgitter beträgt der Winkel α bei Benutzung von 1 cm Gitterbreite höchstens $40''$, für welchen Winkel die siebenstelligen Logarithmen von Sinus und Tangens, die den Bogen zwischen sich einschliessen, noch nicht merklich voneinander abweichen. Wir setzen also auch hier $\sin \alpha = \alpha = b/R$ und erhalten für jene beiden Integrale

$$\begin{aligned} \int_{-B}^{+B} \frac{R\lambda}{2\pi b} \sin \frac{2\pi}{R\lambda} (S \pm s_0) b \, db &= \int_{b=-B}^{b=+B} \frac{R\lambda \sin u}{2\pi u} \, du \\ &= \int_{b=-B}^{b=+B} \frac{R\lambda}{2\pi} \left\{ 1 - \frac{u^2}{1.2.3} + \frac{u^4}{1.2.3.4.5} - \frac{u^6}{1.2.3.4.5.6.7} + \dots \right\} du \\ &= \frac{R\lambda}{2\pi} \left[u - \frac{u^3}{1.2.3.3} + \frac{u^5}{1.2.3.4.5.5} - \frac{u^7}{1.2.3.4.5.6.7.7} + \dots \right]_{b=-B}^{b=+B} \\ &= \frac{R\lambda}{\pi} \left[\frac{2\pi}{R\lambda} (S \pm s_0) B - \left(\frac{2\pi}{R\lambda} \right)^3 \frac{(S \pm s_0)^3 B^3}{1.2.3.3} + \left(\frac{2\pi}{R\lambda} \right)^5 \frac{(S \pm s_0)^5 B^5}{1.2.3.4.5.5} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{2\pi}{R\lambda} \right)^7 \frac{(S \pm s_0)^7 B^7}{1.2.3.4.5.6.7.7} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Nun wird aber diese Reihe erst bei Benutzung sehr vieler Glieder convergent, wenn man zu grösseren Werten des Argumentes übergehen muss. Für den Gitterradius $R = 3047,9$ mm und für die Wellenlänge λ des Natriumlichtes in Luft wird der Quotient $2\pi/R\lambda$ ungefähr von der Grösse 3,5; $(S \pm s_0)$ war bei meinen in Betracht kommenden Beobachtungen höchstens 1 mm. Beschränkt man sich sodann auf eine Gitterbreite von $2B = 10$ mm, so muss man die Reihe bis etwa zur 50. Potenz des Argumentes ausdehnen, um sichere Resultate zu erhalten. Ich habe nun in der That diese Reihe bis und mit der 51. Potenz mit siebenstelligen Logarithmen berechnet. Die Reihe nimmt demnach folgende Form an:

$$\begin{aligned} \frac{R\lambda}{\pi} [&3,4982 (S \pm s_0) B - 2,3782 (S \pm s_0)^3 B^3 \\ &+ 0,8731 (S \pm s_0)^5 B^5 - 0,1817 (S \pm s_0)^7 B^7 \\ &+ 0,0240 (S \pm s_0)^9 B^9 - 0,0022 (S \pm s_0)^{11} B^{11} \\ &+ 0,0001 (S \pm s_0)^{13} B^{13} - + \dots], \end{aligned}$$

wobei indessen von ihren Zahlencoefficienten nur so viele Decimalen hier angegeben sind, als zu ihrer Berechnung für Werte von $(\delta \pm s_0) < \frac{1}{8}$ mm gebraucht werden. Für die grösseren Werte von $(\delta \pm s_0)$ wurden nicht nur mehr Glieder, sondern auch grössere Genauigkeiten ihrer Coefficienten unbedingtes Erfordernis. Das Glied mit der 51. Potenz des Argumentes erhielt beispielsweise den Coefficienten 0,0₄₀6726166. Wenn man nun verschiedene Werte für $(\delta + s_0)$ und $(\delta - s_0)$ in die Reihe einsetzt und Curven zeichnet mit $+s_0$ und $-s_0$ als Abscissen und mit den zugehörigen Werten der Reihe als

Ordinaten, so verlaufen die beiden Curven symmetrisch zu einander für die Spaltmitte als Symmetrieaxe. Durch Addition entsprechender Ordinaten beider Curven erhält man eine der resultirenden Amplitude in dem zugehörigen Punkt A' des Spaltbildes proportionale Ordinate, deren Quadrat der Intensität des Lichtes an der betreffenden Stelle des Spaltbildes proportional ist. In der Fig. 3 sind die beiden Curven für $+s_0$ und $-s_0$ dünn ausgezogen bez. gestrichelt eingetragen, ferner dick ausgezogen die Curve $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta\eta\vartheta\iota$, die aus den Summen entsprechender Ordinaten hervorgeht.

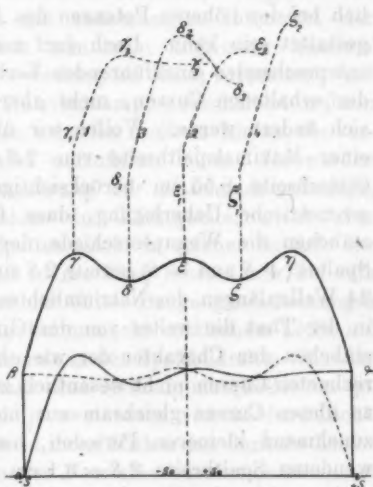


Fig. 3.

Allerdings ist die Breite $2B$ des benutzten Rowlandgitters viel grösser als 1 cm, nämlich 8,55 cm. Indessen ist leicht einzusehen, dass man genau dieselben Werte der Reihe und daher dieselben Curven erhält, wenn man zwar den thatsächlichen Wert $B = \frac{1}{2} \cdot 85,5$ mm für die halbe Gitterbreite in die Reihe einführt, aber dafür δ und s_0 entsprechend kleiner wählt. Man hat nur dafür zu sorgen, dass die Producte $(\delta \pm s_0)B$

wieder die oben in die Reihe eingesetzten Werte annehmen. Wird der Maassstab für die Spaltbreiten $2S$ bez. derjenige für s_0 der Vergrösserung von B proportional vergrössert, so müssen die nämlichen Curven für die resultirenden Amplituden als Functionen der Spaltpunkte s_0 wiederkehren. Demnach würden auch für die wirklich benutzte Gitterbreite jene Intensitätsunterschiede im Spaltbild zu beobachten sein, wenn man den Spalt entsprechend enger nähme, nämlich $1/8,55 = 0,117$ mm. Freilich ist dabei wiederum die weitere Voraussetzung gemacht, dass man auch für diese $8\frac{1}{2}$ mal grösseren Winkel α Sinus und Bogen miteinander vertauschen dürfe, was sicher namentlich bei den höheren Potenzen des Argumentes der Reihe nicht gestattet sein kann. Doch darf man vermuten, dass durch die entsprechenden einzuführenden Verbesserungen zwar die Form der erhaltenen Curven, nicht aber ihr allgemeiner Charakter sich ändern werde. Wollen wir übrigens unter Beibehaltung einer Maximalspaltbreite von $2S = 0,1$ cm doch die ganze Gitterbreite 8,55 cm berücksichtigen, so lehrt eine einfache geometrische Ueberlegung, dass für die äussersten Gitterstäbchen die Wegunterschiede der beiden Randstrahlen des Spaltes ($+S$ und $-S$) bereits $2S \sin \alpha$ betragen, also ungefähr 24 Wellenlängen des Natriumlichtes in Luft. Daher vermögen in der That die weiter von der Gittermitte entfernten Gitterstäbchen den Charakter der wie oben mit der Gittermitte berechneten Curven nicht wesentlich zu stören. Denn sie addiren zu diesen Curven gleichsam nur noch feinere Sinuslinien von zunehmend kleineren Perioden, bis zu $\frac{1}{24}$ der grössten verwendeten Spaltbreite $2S = 0,1$ cm. Solche Sinuslinien überdecken sich überdies für nahe benachbarte Gitterstäbchen derart, dass ihre Summen sich aufheben. In Wirklichkeit können ja auch, wenn wir an der Voraussetzung parallelen Lichtes festhalten, nur die mittelsten Gitterteile wirksam sein, weil der Strahl parallelen Lichtes bei so grossen Spaltöffnungen, wie wir sie unseren Versuchen zu Grunde legten, nur unwesentlich verbreitert auf das Gitter trifft. Denn das nach dem Huygens'schen Princip seitlich aus dem Spalt austretende Licht wird dabei durch Interferenz zerstört.

Die Curve der resultirenden Amplitude lehrt, dass das durch ein Gitter hervorgebrachte Beugungsspaltbild mono-

chromatischen Lichtes Helligkeitsunterschiede an verschiedenen Stellen seiner Breite erkennen lassen muss. An beiden Spaltbildrändern steigt die Helligkeit plötzlich bis zu einem bestimmten endlichen Werte an, um dann gegen die Spaltbildmitte hin vorerst noch stark zuzunehmen, dann wieder schwach abzunehmen und schliesslich bis zur Mitte nochmals schwach zuzunehmen, wie aus der Fig. 3 deutlich zu ersehen ist. Indessen können wir bei den intensiven Lichtquellen der Glasbläserlampe und des Linnemann'schen Brenners nicht mehr nur Licht einer einzigen Wellenlänge in jedem Beugungsspaltbild erhalten; vielmehr wird, wie oben bemerkt, wenigstens für Natrium jede Spectrallinie mit zunehmender Intensität der Lichtquelle, das heisst wenn man mehr und mehr Natrium in der betreffenden Flamme verdampfen lässt, verbreitert, und bei genügender Menge des Natriumdampfes erscheinen in ihren Mitten die bereits erwähnten scharfen dunkeln Linien, die vermutlich als Absorptionslinien aufzufassen sind. Sie werden wenigstens nur durch Vermehrung der Natriumdampfmenge, bez. durch Intensitätszunahme der Lichtquelle, nicht aber durch Verbreiterung des Spaltes allein in solcher Schärfe zur Erscheinung gebracht. Und in der That führten uns die rein geometrischen Eigenschaften der Gitter-Beugungserscheinungen in allen betrachteten Fällen bei monochromatischem Licht auf ein Maximum der Lichtintensität in der Spaltbildmitte. Machen wir aber die Annahme, dass eine Natriumlichtquelle von genügender Intensität wirklich je zwei etwas verschiedene Lichtarten aussende, welche die in ihren Mitten von dunkeln Linien durchsetzten Spectrallinien des Natriums zusammensetzen, so erkennen wir, dass nunmehr in entsprechender Weise zwei analoge Intensitätscurven, wie die zu der Fig. 3 gehörige, sich übereinander lagern. Führen wir nämlich in unsere oben berechnete Reihe zwei verschiedene Wellenlängen λ_1 und λ_2 ein, die sich, unseren Beobachtungen mit dem Rowlandgitter zufolge, doch um weniger als $\frac{1}{1000}$ ihres Betrages voneinander unterscheiden, so erhalten wir wiederum in beiden Fällen ganz die nämlichen in der Fig. 3 gezeichneten Curven, wenn wir nur bei gleichbleibender Gitterbreite die Spaltbreite bez. $(s \pm s_0)$, oder bei gleichbleibender Spaltbreite die benutzte Gitterbreite $2B$ der Aenderung der Wellenlänge proportional ändern.

Derartig geringe Aenderungen der Curven werden aber in unserer Zeichnung noch gar nicht bemerkt. Dagegen bewirkt das grosse Auflösungsvermögen des Rowlandgitters, dass jene beiden jede Spectrallinie zusammensetzenden Lichtarten verschiedener Wellenlängen je zwei benachbarte zum Teil übereinander greifende Spaltbilder entstehen lassen. Unsere Curve der resultirenden Amplituden (Fig. 3) wird daher für jede der beiden Lichtarten gültig sein. An jeder Stelle des Beugungsbildes wird die wahre Lichtintensität aus den zwei entsprechenden gegeneinander verschobenen Amplitudencurven hervorgehen. Man erkennt schon durch blossen Augenschein, dass die beiden längs der Abscissenaxe gegeneinander verschobenen Amplitudencurven, wenn sie sich übereinander lagern, zu verwickelteren Helligkeitsänderungen im Spaltbild Veranlassung geben müssen. Je nach dem Betrag ihrer Parallelverschiebung, das heisst je nach der Intensität der strahlenden Lichtquelle, werden wir eine oder zwei oder drei oder vier, vielleicht sogar fünf dunklere Linien in dem hellen Beugungsspaltbild zu erwarten haben. Dementsprechend sind in der Fig. 3 je zwei um verschiedene Beträge gegeneinander verschobene Amplitudencurven zueinander addirt und es entstehen dadurch die nur in ihren linken Hälften eingezeichneten Curven $\alpha\beta\gamma\gamma_1\gamma_2\gamma_3\dots$ (Curve 1) für eine dunkle Linie im hellen Beugungsbild, $\alpha\beta\gamma\delta\delta_1\delta_2\delta_3\dots$ (3) für drei, $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\epsilon_1\epsilon_2\dots$ (2) für zwei, und $\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta\zeta_1\zeta_2\dots$ (4) für vier dunkle Linien im hellen Beugungsbild.

Verschiedene Umstände beeinträchtigen nun aber die Reinheit des Auftretens der hier durch die Theorie erschlossenen Erscheinungen. Bei zu engem Spalt und bei zu geringer Lichtintensität sind Helligkeitsunterschiede in den Spaltbildern kaum wahrzunehmen. Bei einer grösseren Spaltbreite genügen aber die hier benutzten Glieder der Reihe noch nicht, um eine Gitterbreite von etwa 8,5 cm ganz in Rechnung zu ziehen. Sodann sendet die intensive Natriumlichtquelle nicht nur die vier oben besprochenen Lichtarten aus, von denen je zwei sehr wenig verschiedene je eine von einer dunkeln Linie durchgezogene Spectrallinie hervorbringen; die ausgesandten Lichtarten sind weit mannigfaltiger. Endlich ist aber auch die Voraussetzung nicht erfüllt, dass der Spalt von parallelem Licht beleuchtet werde. Soll nämlich die Lichtintensität im Spaltbild

nicht eine gar zu geringe werden, so muss man, etwa vermittelt einer Linse, ein Bild der Lichtquelle auf den benutzten Spalt entwerfen. In diesem Falle ist aber das Licht, das den Spalt trifft, nichts weniger als parallel. Vielmehr entsteht dabei neben dem Spalt ein körperliches Bild der Lichtquelle, und die Wirkung desselben ist ganz ähnlich, wie wenn die Lichtquelle selber in allernächster Nähe des Spaltes aufgestellt wäre. Von den Punkten dieses Lichtbildes scheinen daher die Lichtwellenbewegungen auszugehen, das benutzte Licht ist ein divergentes.

Was nun aber diesen letzteren Fall divergenten Lichtes anbetrifft, so müssen doch unsere mit parallelem Licht abgeleiteten Resultate eine starke Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse ergeben. Denn wir haben bei dem oben behandelten speciellen Falle parallelen Lichtes (p. 694) erkannt, dass namentlich die Gittermitte es ist, welche den abgeleiteten Charakter der Erscheinung bestimmt, dass die aussen befindlichen Gitterteile an diesem Charakter nicht mehr viel zu ändern vermögen. Mit anderen Worten: In erster Annäherung haben wir für jedes durch den Spalt einfallende parallele Licht nur denjenigen Teil des Gitters zu berücksichtigen, welcher dem Punkte unmittelbar benachbart ist, den die durch die Spaltmitte gezogene Lichtrichtung auf dem Gitter bezeichnet. Für jede andere Lichtrichtung ist also ein anderer Teil des Gitters der maassgebendste. Weil aber alle Gitterteile von einem und demselben Spalt ein und dasselbe Spaltbild erzeugen, bei der von uns der Beugungstheorie entsprechend gewählten Aufstellung der Apparate, und weil unsere Rechnung für jede Lichtrichtung, soweit noch ein genügender Teil des Gitters in Betracht kommen kann, dieselbe Intensitätsverteilung des Lichtes im Spaltbild ergiebt, so müssen ganz gleichartige Spaltbilder unmittelbar übereinander fallen und das aus dem divergenten Licht hervorgehende Spaltbild muss in der That gleichfalls den oben abgeleiteten Charakter der Intensitätsverteilung erkennen lassen. Allerdings kommt für das nicht senkrecht zur Spaltebene einfallende Licht eine etwas andere Spaltbreite in Rechnung, nämlich die orthogonale Projection des Spaltes auf die zur Lichtrichtung senkrechte Wellenebene, und dementsprechend wird auch das Spaltbild etwas geändert.

Allein die Winkel, unter denen vom Spalt ausgehendes Licht überhaupt noch auf das Gitter aufzutreffen vermag, sind ohnehin sehr kleine, und es muss daher die zu beobachtende Erscheinung wenigstens qualitativ der von uns berechneten ähnlich werden.

In Anbetracht der genannten verschiedenen Abweichungen der thatsächlichen Verhältnisse von den der Theorie zu Grunde gelegten scheinen aber die wirklichen Beobachtungen von Helligkeitsunterschieden in den Spaltbildern doch durch unsere Entwicklungen ihre genügende Erklärung zu finden, wie aus den folgenden Versuchsergebnissen hervorgehen wird.

Verdampft man sehr wenig Natriumsalz in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, so erhält man eine Natriumlichtquelle geringer Intensität und daher erscheinen, bei richtiger Orientirung von Spalt und Gitter, die beiden hellen Natriumlinien im Beugungsbild scharf begrenzt. Bei sehr geringer Natriumverdampfung, wenn die Natriumsalzperle nur an den äussersten Rand des Flammenkegels gebracht wird, kann die eine der beiden Natriumlinien merklich heller sein als die andere. In diesem Falle erhält man ein ziemlich rein monochromatisches Licht, auch ohne Dispersion durch Prisma oder Gitter, sodass z. B. Michelson's Stufengitter die unmittelbar nebeneinander auftretenden am wenigsten abgelenkten Beugungsbilder höherer Ordnung gut erkennen lässt.

Bei fortgesetzter Steigerung der Intensität der Natriumlichtquelle, etwa durch allmählich tieferes Hineinführen einer Natriumsalzperle in die Flamme einer Glasbläserlampe oder eines Linnemann'schen Brenners, also jedenfalls auch infolge der Vermehrung der Natriumdampfmenge¹⁾, werden die beiden hellen Natriumlinien nach beiden Seiten hin mehr und mehr verbreitert, sodass dementsprechend Lichtarten von wesentlich verschiedenen Wellenlängen von der Lichtquelle ausgesandt werden. Die bis dahin scharfen Begrenzungen jener Natriumlinien werden verwaschen. Bei noch weiter gesteigerter Lichtintensität entsteht in jeder hellen Natriumlinie eine scharf begrenzte dunkle Linie, welche merklich derselben Wellenlänge entspricht, wie die ursprüngliche helle Natriumlinie. Indessen wird eine genaue Messung dadurch erschwert, dass sowohl jene

1) Vgl. H. Ebert, Wied. Ann. 34. p. 39. 1888.

hellen, wie auch diese dunkeln Natriumlinien nicht immer vollkommen unbeweglich bleiben; sie schwanken vielmehr häufig hin und her, wie eine schwankende, vom Luftzug bewegte Flamme, bald rascher, bald langsamer, und zwar beide Linien gleichzeitig. Bei meinen Beobachtungen nahm ich gelegentlich solche Schwankungen im ungefähren Betrage eines Zwanzigstels des Abstandes beider Natriumlinien wahr. Diese Schwankungen werden wohl davon herrühren, dass die Mittelwerte aller Wellenlängen der gesamten Lichtemission, welche jedesmal eine Spectrallinie entstehen lassen, um einen entsprechenden Betrag schwanken, sei es, dass Temperaturänderungen in der Flamme, sei es, dass Unbeständigkeiten der in derselben entstehenden chemischen Verbindungen die wesentlichen Ursachen solcher Veränderungen sind.

Bei einer Spaltbreite, die bei schwächster Beleuchtung vermittelt des von mir verwendeten grossen Rowlandgitters Natriumlinien von der Breite eines Fünftels des Abstandes beider Natriumlinien entstehen lässt, und bei fortdauernd zunehmender Intensität der Lichtquelle werden auch die beiden dunkeln Natriumlinien breiter und breiter und schliesslich verwaschen; die beiden hellen Lichtbänder aber, welche aus den beiden hellen Natriumlinien hervorgegangen sind, werden schliesslich so breit, dass sie völlig ineinander fliessen. Aus den beiden ursprünglichen Natriumlinien ist in diesem Falle ein einziges helles breites Lichtband entstanden, durchzogen von den beiden mehr oder weniger scharf begrenzten dunkeln Natriumlinien.

Sucht man die Intensität der Lichtquelle (Glasbläserlampe oder Linnemann'scher Brenner) zwar mittelstark, sonst aber möglichst constant zu halten und vergrössert man nun die Spaltbreite allmählich, von geringen Beträgen an, bis zu einer schliesslichen Spaltbreite von etwa 1 mm, so gehen die anfänglich hellen scharf begrenzten beiden Natriumlinien zuerst in verbreiterte scharf begrenzte Lichtbänder über; sodann entstehen in ihren Mitten dunkle Linien, je eine in jedem Lichtband, welche Linien selber mit der Spalterweiterung breiter und breiter werden, welche aber dabei schliesslich in ihrer Mitte aufhellen; weiterhin erscheinen in jedem Lichtband, in jedem Beugungsspaltbild zwei deutlich getrennte, oft sogar

ganz scharf begrenzte dunkle Linien. In diesem Stadium der Versuchsanordnung nimmt man also eine Aufspaltung der dunkeln Natriumlinien wahr, die ihrer Erscheinung nach von der Aufspaltung derselben durch das Zeeman'sche Phänomen kaum zu unterscheiden ist. Mit zunehmender Spalterweiterung wird diese Aufspaltung beider dunkeln Natriumlinien eine immer grössere, der zwischen ihnen entstehende hellere Lichtstreifen wird immer breiter. Aber auch in diesem Lichtstreifen ändert sich die Lichtintensität von neuem, wenn der Spalt immer noch weiter gemacht wird. Es entsteht in der Mitte wiederum eine dunklere Linie, wenn auch nunmehr die Aenderungen der Lichtintensitäten zwischen jenen aufgesplitteten dunkeln Natriumlinien nicht mehr so gross werden. Immerhin sah ich mit aller Sicherheit bei dieser Versuchsanordnung in jedem hellen Lichtband des Natriumbeyugsbildes drei dunkle Linien, je eine mittlere wenig von ihrer hellen Umgebung sich abhebende, verwaschene Linie und zu beiden Seiten derselben die zwei scharf begrenzten dunkeln Linien. In diesem Falle stellt sich also das Beugungsbild für jede Natriumlinie dar als ein helles Lichtband, in welchem ein Triplet von dunkeln Linien erkennbar ist. Bei einer gewissen Combination von Lichtintensität und Spaltbreite glaubte ich jene mittlere dunkle Linie nochmals in eine verwaschene Doppellinie sich aufsplittern zu sehen, womit ein Quadruplet von dunkeln Linien in jeder hellen Natriumspectrallinie vorhanden gewesen wäre. Indessen konnte ich die letztere Beobachtung nicht genügend sicherstellen.

Wenn die Spaltverbreiterung sehr weit getrieben wird, so nähern sich die beiden äusseren dunkeln Linien den Spalt-rändern mehr und mehr. Bei einer gewissen Annäherung an diese scheint die Helligkeit wie in zart abgetonten Stufen von beiden Spaltbildrändern gegen die mittleren helleren Teile der Spaltbilder zuzunehmen, während ihre Mitten selber immer noch von je einer breiten dunkel verwaschenen Bande eingenommen werden. Indessen können andererseits bei einer anderen Combination von Lichtintensität und Spaltbreite an beiden Paaren von Spaltbildrändern hellere gleichmässig abgetonte Stufen auftreten, während die ganzen Mitten der Spaltbilder dunkel verwaschen erscheinen.

Wächst somit die Aufsplitterung der dunkeln Natriumlinien mit der Spaltverbreiterung, wenn auch nicht etwa proportional mit derselben, so muss doch andererseits eine Intensitätsänderung der Lichtquelle auch einen wesentlichen Einfluss auf die Aufsplitterungsweite haben. In der That erhält man bei einer und derselben Spaltbreite entweder eine einzige dunkle Linie in jedem Spaltbild oder eine aufgesplitterte Doppellinie oder ein Triplet bez. ein Quadruplet. Ist nämlich beispielsweise das Triplet zur Erscheinung gelangt, und vergrößert man nunmehr die Intensität der Lichtquelle durch Einführung einer grösseren Natriummenge in die Flamme, so werden die beiden äusseren dunkeln Linien des Triplets dunkler und in der Regel auch breiter. Zugleich nähern sie sich einander. Sie können sich bis zur Berührung mit der mittleren dunkeln Linie einander nähern. Während sie z. B. anfangs (bei einem Abstand beider Natriumlinien von 9,2 Skalenteilen) 3,1 Skalenteile Abstand von einander hatten, näherten sie sich bei der grösseren Lichtintensität einander so sehr, dass ihre Mitten nur noch *einen* Skalenteil Abstand aufwiesen. Bei noch grösserer Intensität der Lichtquelle schoben sich alle drei dunkeln Linien des Triplets ineinander, und es war überhaupt nur noch eine einzige etwas breitere dunkle Linie im hellen Felde zu erkennen. Bei umgekehrter Intensitätsänderung der Lichtquelle spielten sich die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab. Uebrigens scheint die Aufsplitterung der beiden Natriumlinien etwas ungleich zu sein. Ich sah öfters die dunkle D_1 -Linie bereits völlig aufgesplittert, wenn die dunkle D_2 -Linie noch gar keinen Beginn von Aufsplitterung erkennen liess.

Die beschriebenen Erscheinungen erhielt ich namentlich mit einem grossen Rowland'schen Concavgitter von 8,55 cm Gitterbreite und 304,79 cm (10 Fuss) Radius. Auf diesem im Jahre 1891 hergestellten Gitter sind 30000 Linien auf jedem Zoll Gitterbreite eingeritzt. Bei den meisten Versuchen war die Spaltmitte im Krümmungsmittelpunkt des Gitters, die mit Mikrometerteilung versehene Lupe nahe dem Kreisbogen, der über dem Gitterradius als Durchmesser in bekannter Weise beschrieben wird. Bei anderen Versuchen wurden Spalt und Lupe miteinander vertauscht. Die Ergebnisse waren übrigens

in beiden Fällen ganz analog. Ausserdem brachte ich das Concavgitter auf das Tischchen eines Goniometers, dessen Fernrohr ich mit Hülfe eines Gauss'schen Oculars so orientirte, dass das vom Gitter reflectirte Fadenkreuzbild möglichst nahe dem Fadenkreuz selber erschien. Dann stellte ich den Spalt des Collimatorrohres so ein, dass das Beugungsbild scharf begrenzt erschien. Diese Aufstellung ergibt im Beugungsbilde eine verhältnismässig grosse Lichtintensität¹⁾ und daher erscheint dieselbe für Versuche qualitativer Art oder für Messungen kleiner Differenzen in den Beugungsbildern oft anwendbar. Auch mit dem in solcher Weise montirten Gitter habe ich die wesentlicheren der oben beschriebenen Versuchsergebnisse bestätigt erhalten.

Das benutzte grosse Rowlandgitter hat übrigens nicht unbedeutende Fehler, wenn auch beispielsweise die „Geister“ meine Beobachtungen kaum merklich beeinflussen konnten. Beleuchtet man nämlich das Gitter mit Natriumlicht durch einen sehr breiten Spalt oder direct durch eine schmale in seinem Krümmungsmittelpunkt aufgestellte Natriumflamme, so kann man im gebeugten reflectirten Lichte den Gitterlinien parallele und äquidistante ganz deutliche Streifungen wahrnehmen. Namentlich sieht man solche Streifungen als ganz scharfe Linien durch ein Fernrohr, mit dem man auf das Gitter selber scharf einstellt. Ich habe im ersten und im zweiten gebeugten Natriumlichtbündel die Streifen gezählt, die auf einen Zoll Gitterbreite entfallen, und habe dabei etwa 20 gefunden. Bei einer um wenig veränderten Fernrohreinrichtung fand ich die Mitten zwischen je zwei Streifen nochmals als schwächere Streifen ausgebildet. Rowland's Schraube, vermittelt welcher die Gitter hergestellt werden, hat eine Ganghöhe von etwa $\frac{1}{20}$ Zoll.²⁾ Somit rühren offenbar die erwähnten Streifen von gleichmässigen Fehlern aller Schraubengänge oder von einer gleichmässigen Verbiegung oder sonst von einer Excentricität der ganzen Schraube her, welche zur Folge haben, dass zwar benachbarte Gitterstäbchen das gebeugte Licht in verschiedenen Richtungen zur Interferenz

1) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893; C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 641. 1897.

2) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, p. 407. Leipzig 1900.

bringen, dass aber äquidistante Gitterstäbchen, die um die Höhe der Schraubengänge voneinander abweichen, zusammen doch dieselben Beugungsbilder erzeugen.

Um mich davon zu überzeugen, dass nicht etwa solche Gitterfehler eine wesentliche Ursache der beobachteten Helligkeitsunterschiede in den Spaltbildern seien, habe ich ausserdem mit einem kleineren im Jahre 1885 hergestellten Rowland'schen Concavgitter von 5,1 cm Gitterbreite und 182,87 cm (6 Fuss) Radius beobachtet, welches 14436 eingeritzte Linien auf jedem Zoll Gitterbreite enthält. Die Beugungsspectren dieses Gitters waren aber sehr lichtschwach, und ich sah mich genötigt, mit demselben ausschliesslich unter Zuhülfenahme des Goniometers, wie oben beschrieben, die Beobachtungen anzustellen. Ich nahm dabei ein ganz analoges Erscheinen von je einer dunkeln Natriumlinie in jeder der beiden hellen verbreiterten Natriumspectrallinien wahr, bei genügender Lichtintensität, sowie eine entsprechende Aufsplitterung jener dunkeln Natriumlinien bei passender Combination von Spaltbreite und Lichtintensität. Endlich zeigten sich analoge Erscheinungen vermittelt eines 2,55 cm breiten im Jahre 1887 hergestellten Rowland'schen Plangitters mit 14438 Linien auf den Zoll Gitterbreite, für welches Gitter eine ähnliche Rechnung durchgeführt werden müsste, weil jeder reflectirende Punkt G des Plangitters gleichfalls von verschiedenen Richtungen her Licht erhält, das von entsprechend verschiedenen Spaltpunkten ausgegangen ist und daher mit verschiedenen Phasen in G bez. in A' ankommt (vgl. Fig. 1). Die beiden letztgenannten Gitter liessen den oben hervorgehobenen Gitterfehler nicht erkennen.

Bringt man ein Lithiumsalz in die Flamme des Linne-mann'schen Brenners, so erhält man bei passender Spaltbreite und bei genügender Lichtintensität gleichfalls eine dunkle Linie in der helleren verbreiterten Spectrallinie des Lithiums, welche Linie analog wie die dunkeln Linien der beiden Natriumspectrallinien durch Aenderung der Spaltbreite bez. der Lichtintensität sich aufsplintern lässt.

Von der Erfahrung ausgehend, dass die Reflexionsgitter in verschiedenen Beugungsspectren ganz verschiedene Lichtintensitäten erzeugen, dass unter Umständen, je nach der zu-

falligen Form oder Stellung des die Gitterlinien ritzen- den Diamanten, ein Beugungsspectrum der II. Ordnung heller sein kann als das der I. Ordnung und sogar heller als das direct ohne Beugung reflectirte Bild, hat Michelson versucht, ein Reflexionsgitter mit regelmässig geformten breiteren Gitterstäben aus passend aneinander gereihten planparallelen Glasplatten herzustellen, um das Auflösungsvermögen der Gitter noch weiter zu vergrössern. Infolge von kleinsten Staubtheilchen, die trotz äusserster Sorgfalt zwischen den aufeinander gelegten Glasplatten zurückblieben, entstanden indessen so grosse Schwierigkeiten, dass Michelson von dem Reflexionsgitter auf ein entsprechendes durchsichtiges Gitter überging.¹⁾ Er fand so sein vorzügliches Stufengitter. Indessen glaube ich, dass die Schwierigkeiten, ein Reflexionsgitter mit breiten sehr regelmässigen Stufen, das heisst mit entsprechend genauer Gitterconstante herzustellen, welches Gitter alles Licht fast ausschliesslich in wenige Spectren sehr hoher Ordnungszahl reflectirt, nicht unüberwindlich seien. Zur Hebung jener Schwierigkeiten möchte ich, im Anschluss an die Erfahrungen, die mit dem Schleifen von geometrisch präzisen Flächen (z. B. von Ebenen, Kugelflächen, Schraubenflächen) bekanntlich seit längerer Zeit gemacht worden sind, ein entsprechendes letztes Ausschleifen des herzustellenden Reflexionsstufengitters vorschlagen.

Das zu meiner Verfügung stehende Michelson'sche Stufengitter ist 15,9 cm lang und besitzt 20 planparallele Glasplatten von 0,795 cm Dicke, welche Platten so nebeneinander gereiht sind, dass Stufenhöhen von 0,795 und Stufenbreiten von 0,10 cm entstehen. Will man ein Reflexionsstufengitter von gleich grossem Auflösungsvermögen construiren, so wird man bei gleicher Stufenzahl und Stufenbreite die Stufenhöhe nur etwa 0,2 cm machen müssen. Ein solches Gitter erhielte daher unter der Voraussetzung, dass das einfallende und das reflectirte Licht nahezu die gleiche Richtung hin und zurück durchliefe, beispielsweise die nachstehende Form (Fig. 4) und könnte demnach etwa viermal kürzer werden als Michelson's Stufengitter, oder mit einer Stufenhöhe, wie sie das Michel-

1) A. Michelson, Journ. de Phys. (III) 8. p. 305. 1899.

son'sche Gitter besitzt, könnte das Auflösungsvermögen des Reflexionsgitters auf etwa den vierfachen Betrag vergrößert werden. Auch wäre es möglich, die Stufenzahl und die Gesamthöhe aller Stufen bei dem Reflexionsgitter viel mehr zu vergrößern als bei dem durchsichtigen Gitter, weil bei dem letzteren die bedeutenden vom Licht zu durchsetzenden Glasdicken bald zu viel Licht absorbiren.

Es ist wohl selbstverständlich, dass die Herstellung der Stufen, also etwa das Ausfräsen bez. Ausschleifen derselben aus einem prismatischen Klotz von Spiegelmetall, in erster Linie mit Fräsen und Schleifwalzen zu geschehen hat, deren einzelne Stufen selber schon untereinander aufs sorgfältigste ausgeglichen sind, durch vielfach variirtes Ausschleifen jener Werkzeuge mit entsprechenden Schleifbacken, nach einem



Fig. 4.

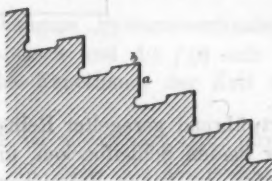


Fig. 5.

Verfahren analog demjenigen, nach welchem Rowland seine ausgezeichnete Schraube ausgeschliffen hat.¹⁾ Indessen müssen die Reflexionsstufengitter, um möglichst vollkommen zu werden, nach jener Vorbehandlung noch nachgeschliffen werden. Zu diesem Zweck wird man die Stufen des Gitters zuerst so anschleifen, wie es vorstehend in vergrößertem Maassstabe angedeutet ist (Fig. 5); es können dann die in der Figur etwas dicker ausgezogenen spiegelnden Flächen *a* und die vermittelt ihrer Kanten *b*, *a* die einzelnen Stufen scharf begrenzenden matten Flächen *b* noch in merklichen Beträgen nachgeschliffen werden. Sodann wird man dem Reflexionsstufengitter *G* völlig analog gebaute Schleifbacken *S* herstellen, etwa von der doppelten Stufenzahl und der doppelten Länge (Fig. 6), und zwar deren mindestens zwei. Das Nachschleifen des Gitters

¹⁾ H. A. Rowland, Screw, Artikel der Encyclopædia Brit. 9. Aufl. 21. p. 552—553. 1886.

hat nun so zu geschehen, dass die beiden Schleifbacken und das Gitter zu dritt abwechselungsweise aufeinander geschliffen werden, unter möglichstem Constanthalten der Temperatur derselben. Dabei müssen jeweilen nach kurzdauerndem Schleifen die betreffenden Objecte um eine Stufe gegeneinander verschoben werden, sodass die Reflexionsgitterstufen nach und nach in

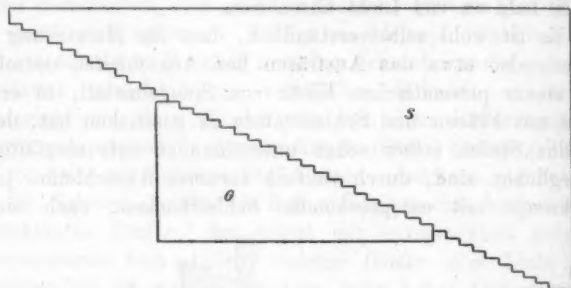


Fig. 6.

fortwährend geregelter Reihenfolge mit möglichst vielen Stufen der beiden Schleifbacken, und abwechselungsweise wieder die Stufen des einen Schleifbackens mit möglichst vielen Stufen des anderen Schleifbackens ausgeschliffen werden. Nur in solcher Weise scheint mir ein genügend vollkommenes Reflexionsstufengitter herstellbar zu sein. Einfallendes und reflectirtes Licht wird man annähernd normal zu den spiegelnden Flächen *a* zu orientiren suchen und also Fernrohr und Collimatorrohr zu einem einzigen Rohr vereinigen.

München, Physikal. Institut der Universität, April 1901.

(Eingegangen 28. April 1901.)

**12. Die physikalische Interpretation
von Ausdrücken aus der Theorie unendlich kleiner
Schwingungen; von J. Zenneck.**

§ 1.)

Die allgemeinste Schwingung eines Systems von n Freiheitsgraden lässt sich bekanntlich stets zerlegen in n Elementarschwingungen der Form:

$$\psi_1 = f_1(t)$$

$$\psi_2 = f_2(t) \dots \text{etc.},$$

worin $\psi_1, \psi_2 \dots$ voneinander unabhängige „Systemkoordinaten“ (Lagrange'sche Coordinaten) bedeuten und die $f(t)$ sich im allgemeinen als n fach periodische Functionen der Zeit ergeben.

Diese Zerlegung besitzt jedoch *im allgemeinen* keine physikalische Bedeutung. Denn einmal ist weder die kinetische (T) noch die potentielle Energie (V) der Gesamtschwingung gleich der Summe der entsprechenden Energien der Einzelschwingungen.¹⁾ Es ist vielmehr

$$(1) \begin{cases} 2T = a_{11} \psi_1'^2 + a_{22} \psi_2'^2 + \dots + 2a_{12} \psi_1' \psi_2' + 2a_{13} \psi_1' \psi_3' \dots \\ 2V = c_{11} \psi_1^2 + c_{22} \psi_2^2 + \dots + 2c_{12} \psi_1 \psi_2 + 2c_{13} \psi_1 \psi_3 \dots, \end{cases}$$

wo $\psi' = d\psi/dt$ und die a und c Constante des Systems sind; beide enthalten also ausserdem noch Glieder, die eine Art „wechselseitiger Energie“ jener Elementarschwingungen vorstellen. Und dann sind diese Elementarschwingungen für sich allein überhaupt keine möglichen Schwingungen des freien Systems. Schwingungen der Form

$$\psi_1 = f_1(t); \quad \psi_2 = \psi_3 = \dots = \psi_n = 0$$

1) Vgl. zum ganzen Paragraphen: Ch. Lagrange, *mécan. anal.* 2de part. sect. VI; J. J. Thomson u. P. G. Tait, *Treatise on nat. phil.* new. edit. § 313. 1879; Lord Rayleigh, *Theory of sound* Vol. 1. cap. IV, dessen Voraussetzungen und Bezeichnungen im Folgenden gelten sollen.

2) Vgl. J. J. Thomson u. P. G. Tait l. c. § 338.

können, auch wenn sie zwangsweise erregt werden, nicht bestehen, sobald das System sich selbst überlassen wird.¹⁾

Bei bestimmter Wahl der Systemkoordinaten, wenn diese die Hauptkoordinaten („normal coordinates“) des Systems sind, ändern sich die Verhältnisse vollkommen. Die Functionen $f(t)$ werden einfach harmonische Functionen der Zeit und zwar für unendlich kleine Schwingungen von der Form $A \cdot \cos(n t - \varepsilon)$, und die Gleichungen

$$(2) \quad \begin{cases} \psi_i = A_i \cos(n_i t - \varepsilon_i) \\ \psi_1 = \psi_2 \dots = \psi_{i-1} = \psi_{i+1} \dots = \psi_n = 0 \end{cases}$$

stellen stabile Schwingungsformen des freien Systems, die Partial-schwingungen, dar.

Entscheidend dafür, ob dieser Fall vorliegt oder nicht, sind die Grössen a_{ik} und c_{ik} ($i \geq k$): Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Möglichkeit einer einfachen Schwingung der Form (2) ist:

$$(3) \quad \begin{cases} a_1 = a_2 = \dots a_{i-1} = a_{i+1} = \dots = a_n = 0 \\ c_1 = c_2 = \dots c_{i-1} = c_{i+1} = \dots = c_n = 0. \end{cases}$$

§ 2.

Begnügt man sich nicht einfach mit der Thatsache, dass die Gleichungen (2) nur dann die Bewegungsgleichungen des Systems befriedigen, wenn die Bedingungen (3) erfüllt sind; sucht man sich vielmehr über die physikalischen Beziehungen, welche dem zu Grunde liegen, klar zu werden, so ist bei der entscheidenden analytischen Bedeutung der Grössen a_{ik} und c_{ik}

1) z. B.: Die allgemeinste Schwingung eines starren um einen festen Punkt beweglichen Systems lässt sich stets zerlegen in Schwingungen um drei beliebige, zu einander senkrechte Axen. Aber nur wenn diese Axen die Hauptträgheitsaxen sind, können diese Elementarschwingungen für sich bestehen.

Ebenso kann man die allgemeinste Schwingung einer nicht ganz homogenen, kreisförmigen Membran, Platte oder Glocke bis zu einem gewissen Grade in beliebiger Weise auffassen als die Summe von Schwingungen mit zwei, drei etc. Knotendurchmessern. Eine Schwingung mit etwa zwei Knotendurchmessern *allein* hervorzurufen, gelingt aber nur bei ganz bestimmter Lage der Knotendurchmesser. (Vgl. Lord Rayleigh, l.c. §§ 208, 209, 221; Phil. Mag. (5) 29. p. 2. 1890; J. Zenneck, Wied. Ann. 66. p. 170 f. 1893.)

($i \geq k$) von vornherein anzunehmen, dass die erste Aufgabe in dieser Richtung die *physikalische Interpretation der Grössen* a_{ik} und c_{ik} sein muss. Diese ist der Zweck des Folgenden.

§ 3.

Damit durch die Verwendung von Systemcoordinaten keine Weitläufigkeiten entstehen, mögen vor allem folgende Abmachungen getroffen werden.

a) Erfolgt eine Verrückung (oder auch Deformation) des Systems so, dass nur *eine* Systemcoordinate, etwa ψ_p , sich ändert und zwar um $d\psi_i$, so soll von einer „Verrückung des Systems in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i um $d\psi_i$ “ gesprochen werden. In demselben Sinne soll „Geschwindigkeit oder Schwingung¹⁾ des Systems in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i “ zu verstehen sein.

b) Wenn auf ein Systemteilchen Kräfte wirken mit den rechtwinkligen Componenten X, Y, Z , und $\delta x, \delta y, \delta z$ die Componenten des Weges sind, welchen das Teilchen zurücklegt, so lässt sich die vom ganzen System geleistete Arbeit $\sum(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)$ auf die Form bringen:

$$\psi_1 \cdot \delta \psi_1 + \psi_2 \delta \psi_2 + \dots$$

Bedeutend ebenso PQR die rechtwinkligen Componenten eines auf ein Systemteilchen ausgeübten Impulses, so kann auch der Ausdruck $\sum(P\delta x + Q\delta y + R\delta z)$ umgeformt werden in $\xi_1 \delta \psi_1 + \xi_2 \delta \psi_2 + \dots$. Es sollen deshalb die Grössen ψ_1, ψ_2 etc. bez. ξ_1, ξ_2 etc. „die Componenten der Kraft bez. des Impulses in der Richtung der Systemcoordinaten ψ_1, ψ_2 etc.“ heissen.²⁾

c) Irgend ein Teilchen des Systems möge bei einer Verrückung des Systems in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i um den unendlich kleinen Betrag $d\psi_i$ das Wegelement $ds_i = \sigma_i \cdot d\psi_i$ zurücklegen. In der Richtung dieses Weg-

1) Eine solche ist durch die Gleichung (2) dargestellt.

2) Vgl. J. J. Thomson u. P. G. Tait, l. c. § 313; Lord Rayleigh, l. c. cap. IV.

elementes wirke auf das Teilchen die Kraft- oder Impuls-
komponente K_i . Dann soll

$$K_i \cdot \sigma_i$$

„das Moment der Kraft oder des Impulses K_i bezüglich der
Systemcoordinate ψ_i “ genannt werden.

§ 4.

Ueber die erste Frage, die *physikalische Bedeutung der
Ausdrücke a_{ik} und c_{ik}* , orientirt man sich am besten, wenn
man von den eben definirten Grössen Ψ und ξ Gebrauch
macht. Es ist¹⁾

$$\xi_1 = \frac{\partial T}{\partial \psi_1'} = a_{11} \psi_1' + a_{12} \psi_2' + \dots$$

$$\xi_2 = \frac{\partial T}{\partial \psi_2'} = a_{21} \psi_1' + a_{22} \psi_2' + \dots \text{etc.}$$

und

$$\Psi_1 = \frac{\partial V}{\partial \psi_1} = c_{11} \psi_1 + c_{12} \psi_2 + \dots$$

$$\Psi_2 = \frac{\partial V}{\partial \psi_2} = c_{21} \psi_1 + c_{22} \psi_2 + \dots \text{etc.}$$

Ertheilt man dem System in der Gleichgewichtslage durch
einen Stoss eine Geschwindigkeit in der Richtung *einer* System-
coordinate etwa ψ_i , vom Betrage ψ_i' , so wird

$$\xi_1 = a_{1i} \psi_i'; \quad \xi_2 = a_{2i} \psi_i'; \quad \dots \quad \xi_k = a_{ki} \psi_i'.$$

Obwohl also das System eine Geschwindigkeit nur in der
Richtung *einer* Systemcoordinate ψ_i erhielt, verursacht doch
gerade diese Geschwindigkeit Impulse auch in der Richtung
der anderen Systemkoordinaten. Die Folge davon ist, dass
nicht nur in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i , sondern
auch in der Richtung der anderen Systemkoordinaten Schwin-
gungen zu stande kommen. Ist $\psi_i' = 1$, so wird $\xi_1 = a_{1i}$,
 $\xi_2 = a_{2i}$, ..., $\xi_k = a_{ki}$. Es bedeutet also $a_{ik} = a_{ki}$, den Impuls,
den das System in der Richtung der Systemcoordinate ψ_k (bez. ψ)
erhält, wenn ihm in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i
(bez. ψ) die Geschwindigkeit 1 erteilt wird.

1) Vgl. J. J. Thomson u. P. G. Tait, l. c. § 343; Lord Rayleigh,
l. c. §§ 71 und 76.

Wird das System ausschliesslich in der Richtung einer Systemcoordinate, etwa ψ_i , aus der Gleichgewichtslage entfernt um den Betrag ψ_i , so wird:

$$\Psi_1 = c_{1i}\psi_i; \quad \Psi_2 = c_{2i}\psi_i; \quad \dots \quad \Psi_k = c_{ki}\psi_i.$$

Es werden also dadurch, dass man das System in der Richtung einer Systemcoordinate aus der Gleichgewichtslage verrückt, Kräfte auch in der Richtung der anderen Systemcoordinaten geweckt. Diese müssen, wenn man das System in die Gleichgewichtslage zurückschnellen lässt, Anlass zu Schwingungen auch in der Richtung der anderen Systemcoordinaten geben. Die Grösse der Kraft, welche auf das System in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i (bez. ψ_i) wirkt, wenn dasselbe in der Richtung der Systemcoordinate ψ_k (bez. ψ_i) um die Einheit dieser Coordinate aus der Gleichgewichtslage entfernt wird, ist $c_{ik} = c_{ki}$.

Bei dieser Bedeutung der Grössen a_{ik} und c_{ik} ($i \geq k$) heisst also die Bedingung Gleichung (3) § 1 physikalisch nichts anderes als: nur dann ist eine einfache Schwingung in der Richtung *nur einer* Systemcoordinate möglich, wenn diese Schwingung nicht Kräfte oder Impulse in der Richtung der anderen Systemcoordinaten liefert.¹⁾ Sind solche vorhanden, so muss durch dieselben eine sofortige Störung der Schwingung eintreten; die Schwingung kann nicht stabil sein.

§ 5.

Die zweite Frage, wie man sich die *physikalische Entstehung dieser störenden Impulse und Kräfte zu denken hat*, soll vorerst bezüglich der Impulse, der Grössen a_{ik} , beantwortet werden.

Das System besitze in einem bestimmten Augenblick in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i die „Geschwindigkeit“ ψ'_i , in der Richtung der Systemcoordinate ψ_k die „Geschwindigkeit“ ψ'_k . Der ersten „Geschwindigkeitskomponente“ entspreche für ein Massenteilchen dm die lineare Geschwindig-

1) Dieser Satz ist also physikalisch selbstverständlich. Er ist es so sehr, dass man sich versucht fühlen kann, diesen Satz zum Ausgangspunkt zu machen und daraus — und nicht aus den Differentialgleichungen für die Bewegung des Systems — die analytischen Bedingungen Gleichung (3) § 1 abzuleiten.

keit v_i , der zweiten die lineare Geschwindigkeit v_k . Dann gilt für die lebendige Kraft T des ganzen Systems

$$2T = \int v_i^2 dm + \int v_k^2 dm + 2 \int v_i v_k \cos(v_i, v_k) dm,$$

also (vgl. Gleichung (1) § 1)

$$a_{ik} \psi'_i \psi'_k = \int v_i v_k \cos(v_i, v_k) \cdot dm.$$

Bedeutet ds_i bez. ds_k den Vector des unendlich kleinen Weges, den das Teilchen dm beschreibt bei einer Verrückung des Systems in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i bez. ψ_k um $d\psi_i$ bez. $d\psi_k$, so ist

$$ds_i = \sigma_i \cdot d\psi_i, \quad ds_k = \sigma_k \cdot d\psi_k,$$

wo σ_i, σ_k für das betreffende Teilchen Constante sind. Daraus folgt

$$v_i = \sigma_i \cdot \psi'_i, \quad v_k = \sigma_k \cdot \psi'_k$$

und

$$(4) \quad a_{ik} = \int \sigma_i \sigma_k \cos(\sigma_i, \sigma_k) dm. ^1)$$

Man hat sich demnach die Entstehung der Grössen a_{ik} folgendermaassen zu denken:

1) Für die Analogie, die zwischen der Theorie dieser Schwingungen und derjenigen mancher elektromagnetischer Erscheinungen besteht (vgl. Lord Rayleigh, l. c. § 111 b und cap. X B), bieten diese Verhältnisse eine besonders gute Illustration.

Die Gleichung für die kinetische Energie T [Gleichung (1)]

$$2T = \dots a_{ii} \psi_i'^2 + a_{kk} \psi_k'^2 + 2 a_{ik} \psi'_i \psi'_k \dots$$

entspricht der Gleichung für die Energie W zweier Stromkreise i und k mit den Intensitäten i_i und i_k :

$$2W = p_{ii} i_i^2 + p_{kk} i_k^2 + 2 p_{ik} i_i i_k,$$

die Coefficienten a_{ik} ($i \cong k$) entsprechen den wechselseitigen Inductioncoefficienten p_{ik} . Die in § 4 besprochene physikalische Bedeutung von a_{ik} findet ihr Analogon in der Definition von p_{ik} als derjenigen Kraftlinienzahl, welche der Strom i (bez. k) durch den Stromkreis k (bez. i) hindurchschickt, wenn der Strom i_i (bez. i_k) = 1 ist.

Die Gleichung (4) endlich steht zu der Gleichung für T in derselben Beziehung, wie die Neumann'sche Formel

$$p_{ik} = \iint \frac{ds_i ds_k}{r} \cos(ds_i, ds_k)$$

(ds_i, ds_k = Stromelement, r ihr Abstand) zu der Gleichung für W .

Erhält das System in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i eine „Geschwindigkeit“ ψ_i' und zwar vom Betrage $\psi_i' = 1$, so hat irgend ein Massenteilchen dm des Systems bei dieser Bewegung eine Geschwindigkeit σ_i (vgl. Fig. 1), eine Bewegungsgrösse $\sigma_i dm$. Diese besitzt im allgemeinen eine Componente auch in derjenigen Richtung σ_k , in welcher dasselbe Teilchen bei einer Ver-rückung des Systems in der Richtung einer anderen Systemcoordinate ψ_k verschoben worden wäre. Die Grösse dieser Componente ist

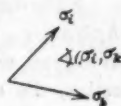


Fig. 1.

$$= \sigma_i \cos(\sigma_i, \sigma_k) dm,$$

ihr „Moment bezüglich der Systemcoordinate ψ_k “ (vgl. § 3 c)

$$= \sigma_i \cdot \sigma_k \cos(\sigma_i, \sigma_k) dm.$$

Alle diese Momente der einzelnen Teilchen setzen sich zusammen zu der Grösse a_{ik} , dem Gesamtimpuls, den in diesem Falle das System in der Richtung der Systemcoordinate ψ_k erhält.¹⁾

1) Beispiel: ein starres, um einen festen Punkt drehbares System. Systemcoordinaten seien die Drehungswinkel um drei zu einander senkrechte Axen XYZ (vgl. Fig. 2). xyz seien die rechtwinkligen Coordinaten eines Massenteilchens dm , r_x, r_y, r_z dessen Entfernung von den drei Axen. Dann wird

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= r_x \\ \sigma_2 &= r_y \\ \sigma_3 &= r_z \end{aligned} \right\} \text{ aber nur der} \\ \text{Grösse nach;}$$

$$\cos(\sigma_1, \sigma_2) = -\frac{xy}{r_x r_y},$$

$$\cos(\sigma_3, \sigma_2) = -\frac{yz}{r_y r_z},$$

$$\cos(\sigma_3, \sigma_1) = -\frac{xz}{r_x r_z},$$

also:

$$a_{12} = -\int xy dm, \quad a_{23} = -\int yz dm, \quad a_{31} = -\int xz dm.$$

Man gelangt also zu den *Deviationsmomenten*, die einen speciellen Fall der Grössen a_{ik} ($i \leq k$) darstellen.

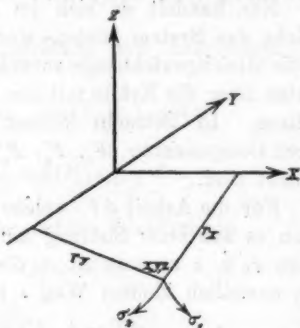


Fig. 2.

§ 6.

Für die Frage nach der *physikalischen Entstehung* der „Kräfte“ c_{ik} sei vorerst vorausgesetzt, dass die Kraft, welche auf irgend ein Massenelement $\rho d\tau$ wirkt, eine Kräftefunction besitze, die eindeutige und stetige Function ausschliesslich der Coordinaten des betreffenden Elementes sein soll. Das Coordinatensystem sei ein rechtwinkliges, sein Nullpunkt falle zusammen mit der Ruhelage des Teilchens.

Für die Ruhelage des Teilchens habe die von aussen auf dasselbe ausgeübte Kraft die Componenten $X_0 \cdot \rho d\tau$, $Y_0 \cdot \rho d\tau$, $Z_0 \cdot \rho d\tau$. Die Componenten X_0 , Y_0 , Z_0 sollen in X , Y , Z übergehen, wenn das Teilchen sich an dem der Ruhelage unendlich nahen Punkte mit den Coordinaten $x y z$ befindet. Dann bestehen angenähert die Gleichungen:

$$(5) \quad \begin{cases} X = X_0 + \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right)_0 z = X_0 + F_x, \\ Y = Y_0 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_0 z = Y_0 + F_y, \\ Z = Z_0 + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial Z}{\partial z}\right)_0 z = Z_0 + F_z. \end{cases}$$

Nun handelt es sich im Folgenden nur um die Arbeit, welche das System leistet, wenn es aus irgend einer Stellung in die Gleichgewichtslage zurückgeführt wird. Zu dieser Arbeit leisten aber die Kräfte mit den Componenten X_0 , Y_0 , Z_0 keinen Beitrag. In Betracht kommt also nur die Kraft $F \cdot \rho d\tau$, deren Componenten $(F_x, F_y, F_z) \rho d\tau$ durch die Gleichungen (5) definiert sind.

Für die Arbeit dV , welche ein Massenelement $\rho d\tau$ leistet, wenn es aus einer Stellung mit den unendlich kleinen Coordinaten x, y, z zurückgeht in die Gleichgewichtslage und dabei den unendlich kleinen Weg s beschreibt, gilt

$$(6) \quad dV = \frac{1}{2} \cdot F s \cos(F, s) \cdot \rho d\tau.$$

Das Teilchen $\rho d\tau$ möge die Stellung x, y, z dadurch erreicht haben, dass man dem System gleichzeitig eine Verschiebung in der Richtung der Systemcoordinate ψ_i um den unendlich kleinen Betrag ψ_i und in der Richtung der Systemcoordinate ψ_k um den unendlich kleinen Betrag ψ_k erteilt.

Bei der ersteren Verschiebung mache das Teilchen den unendlich kleinen Weg s_i , bei der letzteren s_k . Die zurücktreibende Kraft F sei am Endpunkte des ersten Weges F_i , des zweiten F_k . Dann ist der Beitrag dV , den das Potential V [Gleichung (1)] dem betrachteten Massenelement verdankt,

$$dV = \frac{1}{2} [F_i + F_k] \cdot [s_i + s_k] \cdot \cos([F_i + F_k], [s_i + s_k]) \cdot \rho d\tau,$$

wenn die Ausdrücke in den eckigen Klammern Vectorsummen bedeuten. Führt man diese Gleichung aus, so folgt

$$dV = \frac{1}{2} [F_i \cdot s_i \cos(F_i, s_i) + F_k \cdot s_k \cos(F_k, s_k) + F_i \cdot s_k \cos(F_i, s_k) + F_k \cdot s_i \cos(F_k, s_i)] \cdot \rho d\tau.$$

Da nach den Gleichungen (5), in welchen wegen der Annahme einer Kräftefunction $\partial X/\partial y = \partial Y/\partial x$ etc. ist,

$$F_i \cdot s_k \cos(F_i, s_k) = F_k \cdot s_i \cos(F_k, s_i),$$

so erhält man für das Potential v des Systems:

$$2V = \int F_i s_i \cos(F_i, s_i) \cdot \rho d\tau + \int F_k s_k \cos(F_k, s_k) \cdot \rho d\tau + 2 \int F_i s_k \cos(F_i, s_k) \cdot \rho d\tau.$$

Der Vergleich dieses Ausdruckes mit demjenigen von § 1 giebt:

$$\begin{aligned} c_{ik} \cdot \psi_i \cdot \psi_k &= \int F_i \cdot \psi_k \cos(F_i, \psi_k) \cdot \rho d\tau \\ &= \int F_k \cdot \psi_i \cos(F_k, \psi_i) \cdot \rho d\tau. \end{aligned}$$

Aus den schon früher gebrauchten Gleichungen

$$s_i = \sigma_i \psi_i, \quad s_k = \sigma_k \psi_k$$

folgt nun vermöge Gleichung (5)

$$F_i = f_i \cdot \psi_i, \quad F_k = f_k \cdot \psi_k,$$

wo f_i, f_k ebenso wie σ_i, σ_k für ein bestimmtes Element des Systems als Constante zu betrachten sind. So wird endlich:

$$c_{ik} = \int f_i \cdot \sigma_k \cos(f_i, \sigma_k) \cdot \rho d\tau = \int f_k \cdot \sigma_i \cos(f_k, \sigma_i) \cdot \rho d\tau.$$

Auf Grund dieses Ausdruckes hat man sich folgende Vorstellung über die physikalische Entstehung der störenden „Kraft“ c_{ik} zu bilden:

Wird das System in der Richtung einer Systemcoordinate ψ_i aus der Gleichgewichtslage verschoben um den Betrag $\psi_i = 1$, so wirkt auf ein Massenelement $\rho d\tau$, welches bei dieser Verschiebung den unendlich kleinen Weg σ_i gemacht hat, eine zurücktreibende Kraft $f_i \cdot \rho d\tau$. Diese Kraft besitzt eine Componente auch in derjenigen Richtung σ_k , in welcher dasselbe Element bei einer Verrückung des Systems in der Richtung einer anderen Systemcoordinate ψ_k verschoben worden wäre. Die Grösse dieser Componente ist

$$f_i \cos(f_i, \sigma_k) \cdot \rho d\tau,$$

das „Moment dieser Componente bezüglich der Systemcoordinate ψ_k “

$$f_i \sigma_k \cos(f_i, \sigma_k) \cdot \rho d\tau.$$

Die „Momente“ aller Massenteilchen des Systems summiren sich und liefern eben die Grösse c_{ik} .

§ 7.

Bei elastischen Systemen treffen die Voraussetzungen von § 6 nicht mehr zu. Jedoch genügt eine einfache Umformung des Potentials, um dieselben Verhältnisse wie dort herzustellen.

Das elastische Potential W hat die Form

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} 2W = \int & \left[X_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial v}{\partial y} + Z_z \frac{\partial w}{\partial z} + X_y \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right. \\ & \left. + Y_z \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) + Z_x \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] d\tau, \end{aligned} \right.$$

wo X_x etc. in der üblichen Weise die Componenten der Druckkräfte und u, v, w die Componenten der unendlich kleinen Strecke s bezeichnen, um welche das Volumenelement $d\tau$ bei der betreffenden Deformation aus der Gleichgewichtslage sich entfernt hat.

Es bezeichne G den Vector der auf die Volumeneinheit wirkenden inneren Kräfte, P den Vector der auf die Ober-

fläche des Systems — und zwar pro Flächeneinheit — von aussen ausgeübten Druckkräfte. Dann gelten die Gleichungen

$$-G_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z},$$

$$-G_y = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z},$$

$$-G_z = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z};$$

$$-P_x = X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z),$$

$$-P_y = Y_x \cos(n, x) + Y_y \cos(n, y) + Y_z \cos(n, z),$$

$$-P_z = Z_x \cos(n, x) + Z_y \cos(n, y) + Z_z \cos(n, z),$$

worin n die nach innen gerichtete Normale des Oberflächenelementes do , auf welches sich P bezieht, bedeutet.

Die partielle Integration von W , Gleichung (7), liefert dann

$$\begin{aligned} 2W &= \int (G_x \cdot u + G_y \cdot v + G_z \cdot w) d\tau + \int (P_x \cdot u + P_y \cdot v + P_z \cdot w) do \\ &= \int G \cdot s \cdot \cos(G, s) d\tau + \int P \cdot s \cdot \cos(P, s) do. \end{aligned}$$

Als Beitrag eines Volumenelementes $d\tau$ kann also aufgefasst werden der Ausdruck

$$(8) \quad \frac{1}{2} G \cdot s \cdot \cos(G, s) d\tau,$$

oder, falls auch noch äussere Kräfte (Vector F , § 6) vorhanden sind,

$$(8a) \quad \frac{1}{2} [\rho F + G] \cdot s \cdot \cos([\rho F + G], s) \cdot d\tau,$$

worin unter $[\rho F + G]$ die Vectorsumme von ρF und G zu verstehen ist.

Als Beitrag eines Oberflächenelementes do hat man zu betrachten die Grösse

$$(9) \quad \frac{1}{2} P \cdot s \cdot \cos(P, s) \cdot do.$$

Die Ausdrücke (8) und (9) haben genau die Form wie der entsprechende Ausdruck (6), § 6. Bei ihrer physikalischen Interpretation braucht man also nur genau nach dem in § 6 gegebenen Schema zu verfahren.

Strassburg i. E., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 24. April 1901.)

13. Ueber Elektrizitätszerstreuung in grösseren Höhen¹⁾; von H. Ebert.

Durch die interessanten Untersuchungen der Herren J. Elster und H. Geitel über die Elektrizitätszerstreuung in der Luft²⁾ haben Messungen der Geschwindigkeit, mit welcher ein gut isolirter, elektrisch geladener, vor directer Bestrahlung geschützter Metallkörper seine Ladung verliert, eine erhöhte Bedeutung gewonnen, da sie die Vermutung zu stützen scheinen, dass diese Entladungsvorgänge durch frei bewegliche positiv und negativ geladene Teilchen, „Ionen“, bedingt sind. Dadurch wird die in der Nähe des Erdbodens gewöhnlich mehr oder weniger „unipolar“ gefundene Leitfähigkeit der Luft in Beziehung gesetzt zu den Erscheinungen, wie sie die durch Röntgen-, Becquerel- oder Kathodenstrahlen ionisirten Gase aufweisen. Die fast gleichzeitigen Arbeiten des Hrn. Ph. Lenard weisen auf die ultraviolette Sonnenstrahlung als eine der möglichen Ursachen der in der Luft vorhandenen Ionen hin.³⁾ Mit Rücksicht auf die genannten Untersuchungen musste es erwünscht erscheinen über die Zerstreuungsverhältnisse im freien Luftmeere in grösseren Höhen, im *Luftballon*, Aufschluss zu erhalten, da Bergbeobachtungen immer durch die über Spitzen stattfindende grosse Verdich-

1) Die vorliegende Mitteilung ist ein gedrängter Auszug zweier in den Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. math.-physik. Klasse 30. Heft 3. p. 511. 1900 und 31. Heft 1. p. 35. 1901 erschienenen Abhandlungen, auf die bezüglich aller Einzelheiten, namentlich der aeronautischen und meteorologischen, verwiesen sei.

2) J. Elster u. H. Geitel, Ann. d. Phys. 2. p. 425. 1900; vgl. auch Physik. Zeitschr. 1. p. 11. 1899; Terrestrial Magnetism and atmospheric electricity 4. p. 213. 1899; J. Elster, Physik. Zeitschr. 2. p. 113. 1900; H. Geitel, Physik. Zeitschr. 2. p. 116. 1900.

3) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486. 1900; 3. p. 298. 1900.

tung der elektrischen Niveauflächen gestört erscheinen. Ich habe daher im vergangenen und in diesem Jahre drei von Hrn. Dr. Rob. Emden geführte Fahrten mit dem Freiballon unternommen, bei denen mit dem Elster-Geitel'schen Apparat die Zerstreuung für beide Vorzeichen gemessen wurde. Das Instrument hing dabei in der Gondel selbst, oder stand auf einem am Aussenrande derselben befestigten einstellbaren Tischchen. Da schon wegen der Verschiedenheit der Sonnenstrahlung, sowie der meteorologischen Elemente ein verschiedenes Verhalten mit den Jahreszeiten vermutet werden musste, so wurde eine Sommerfahrt (30. Juni 1900), eine Spätherbstfahrt (10. November 1900 ohne Schneebedeckung der Landschaft) und eine Winterfahrt (17. Januar 1901 bei schneebedeckter Landschaft) unternommen.

Zuvor musste festgestellt werden, ob nicht der Ballon selbst die Messungen beeinflusse. Vor der dritten Fahrt waren die Verhältnisse dazu besonders günstig; *ein Einfluss des an das geladene Instrument herangebrachten Ballons war nicht nachweisbar*, wie denn auch die nach Hrn. Börnstein's¹⁾ Vorschlag angestellten Messungen des Hrn. Tuma²⁾ keine merkliche Ballonladung erkennen liessen.

Schon die bei heissem Sommerwetter unternommene *erste Fahrt*, die bis 2920 m Höhe führte, liess erkennen, dass das unten gewöhnlich angetroffene, unipolare Verhalten, bei dem negativ geladene Körper meist schneller entladen werden, also ein Ueberschuss freier + Ladungen angedeutet ist, nach der Höhe zu abnimmt bei gleichzeitiger Zunahme der Zerstreuungsgeschwindigkeiten für beide Vorzeichen selbst. Nur wo Wasserdampfcondensation die freie Beweglichkeit der Ionen beeinträchtigte, so über den Köpfen emporsteigender Cumulussäulen, war die Leitfähigkeit ebenso, wie man es auf dem Erdboden bei Nebelbildung beobachtet, erheblich vermindert. Deutlicher noch trat diese Ionenverteilung mit der Höhe bei der *zweiten Fahrt* hervor, bei der im Ganzen drei sowohl nach ihrem meteorologischen Verhalten (Temperatur, Feuchtigkeit,

1) R. Börnstein, Wied. Ann. 62. p. 680. 1897.

2) J. Tuma, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, math.-phys. Kl., Abteil. IIa. p. 227. 1899.

Mischungsverhältnis [d. i. kg Wasserdampf pro kg trockener Luft], Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit) wie nach ihren elektrischen Eigenschaften deutlich voneinander unterschiedene Luftschichten angetroffen wurden. Den Boden bedeckte Nebel, aber in der Höhe hatten wir tiefblauen Himmel, an dem nur einige Cirruswolken standen. In der zweiten (etwa von 1240 bis 3000 m reichenden) Schicht wurden die Zahlen der folgenden Tabelle erhalten, in der die Bezeichnungen dieselben wie in den Arbeiten der Herren Elster und Geitel sind (E die am Zerstreuungskörper in 15 Minuten neutralisirte Elektrizitätsmenge, mittels des Coulomb'schen Zerstreuungsgesetzes auf den Fall bezogen, dass der Körper dauernd auf der Spannung von 1 Volt erhalten würde; a die in 1 Minute neutralisirte Elektrizitätsmenge, ausgedrückt in Procenten der ursprünglichen Ladung; $q = a_-/a_+$).

Zeit	Höhe	Temperatur	Relative Feuchtigkeit	Mischungsverhältnis
8 ^h 56 ^m bis 9 ^h 11 ^m	1975 m	+4,2° C.	38 %	0,0024
9 15 „ 9 26	2160	+2,7	38	0,0024
9 28 „ 9 43	2275	+1,7	44	0,0024
9 45 „ 10 —	2420	+0,5	47	0,0024
10 18 „ 10 33	2890	-3,8	55	0,0022
10 38 „ 10 53	2965	-4,7	56	0,0022

Spannungen	Spannungsabnahme pro 15 Minuten			
214—196	18 Volt	$E_+ = 3,79$	$a_+ = 1,16 \%$	} $q = 1,81$
192—171	29 „	$E_- = 6,84$	$a_- = 2,10$	
222—187	35 „	$E_- = 7,44$	$a_- = 2,29$	} $q = 1,28$
221—193	28 „	$E_+ = 5,86$	$a_+ = 1,79$	
225—206	19 „	$E_+ = 3,81$	$a_+ = 1,17$	} $q = 1,40$
224—198	26 „	$E_- = 5,83$	$a_- = 1,63$	

In der dritten (über 3000 m angetroffenen) Schicht, welche sich namentlich durch geringeren Dampfgehalt (vgl. das Mischungsverhältnis) auszeichnete, ergaben sich die folgenden Werte:

Zeit	Höhe	Temperatur	Relative Feuchtigkeit	Mischungsverhältnis
11 ^h 7 ^m bis 11 ^h 22 ^m	3400 m	-8,0° C.	40 %	0,0014
11 28 „ 11 43	3705	-8,0	40	0,0014
12 10 „ 12 25	3710	-8,0	40	0,0014
12 35 „ 12 50	3770	-8,5	42	0,0014

Spannungen	Spannungsabnahme pro 15 Minuten			
216-179	47 Volt	$E_+ = 8,14$	$a_+ = 2,50 \%$	} $q = 1,10$
214-174	40 „	$E_- = 8,97$	$a_- = 2,75$	
208-169	39 „	$E_- = 9,00$	$a_- = 2,76$	} $q = 0,98$
211-169	42 „	$E_+ = 9,62$	$a_+ = 2,96$	

In der über 3000 m angetroffenen, der Durchstrahlung stärker ausgesetzten trockeneren, höheren Schicht war das Leitvermögen der Luft erheblich gesteigert und erreichte Werte, welche die zur gleichen Jahreszeit an klaren Tagen erreichten Maximalentladungsgeschwindigkeiten am Boden um das Drei- bis Vierfache übertrafen. Dabei war das Verhältniss der Zerstreuungskoeffizienten für beide Ionenarten nahezu das gleiche (q im Mittel gleich 1,02) geworden.

Bei der bei länger andauerndem barometrischen Wintermaximum und klarem, kalten Wetter angestellten dritten Fahrt wurden alle früher erhaltenen Resultate bestätigt und ausserdem dadurch ein wenigstens angenäherter Vergleich mit den am Boden herrschenden Zerstreuungsverhältnissen erzielt, dass während der ganzen Fahrtdauer mit einem vorher und nachher mit dem Balloninstrumente genau verglichenen zweiten Apparate von Hrn. Ingenieur K. Lutz die Zerstreuung in München bestimmt wurde. Die mit Strichen versehenen Zahlen der folgenden Tabellen geben die auf das Balloninstrument reducirten gleichzeitigen Angaben des Bodeninstrumentes an; V bedeutet das Verhältniss: Zerstreuung im Ballon zu Zerstreuung am Erdboden.

In der untersten (vom Boden bis in etwa 1400 m reichen- den) Schicht wurde noch starke Unipolarität gefunden:

Zeit	Höhe	Temperatur	Relative Feuchtigkeit	Mischungsverhältnis	Spannungen
9 ^h 18 ^m bis 9 ^h 33 ^m	995 m	+1,6° C.	49 %	0,0024	189—183
9 37 „ 9 52	1275	+3,0	49	0,0025	199—172

Spannungsabnahme pro 15 Minuten	Vorzeichen	<i>E</i>	<i>a</i> %	<i>q</i>	<i>a'</i> %	<i>q'</i>	<i>V</i>
6 Volt	+	1,38	0,41	} 4,58	0,51	} 0,86	0,80
27 „	—	6,32	1,89		0,44		4,3

Diese Unipolarität glich sich in der zweiten (von 1400 bis 2000 m reichenden, fast völlig isothermen) Schicht mehr und mehr aus, während die Zerstreuungen sowohl für + wie für — Ladungen erheblich zunahmen. Die folgenden Zahlen wurden erhalten, während das Instrument in einem weitmaschigen, gleichmässig geladenen Drahtkäfig eingebaut war. Dadurch werden, wie dies die Herren Elster und Geitel bereits gezeigt haben (l. c. p. 440) die Entladungsgeschwindigkeiten gesteigert, im vorliegenden Falle um das Doppelte, wie längere Messungsreihen neben dem Vergleichsinstrumente gezeigt hatten. Eingehend war geprüft worden, ob der Käfig trotz der Weite seiner Maschen doch nach innen hin genügend schirmt, sodass ein in sein Inneres gebrachtes, geladenes Teilchen von der Käfigladung selbst fast völlig unbeeinflusst ist.

Zeit	Höhe	Temperatur	Relative Feuchtigkeit	Mischungsverhältnis	Spannungen
10 ^h 2 ^m bis 10 ^h 17 ^m	1470 m	+4,4° C.	44 %	0,0027	192—141
10 22 „ 10 27	1550	+4,5	45	0,0028	180—141
10 29 „ 10 40	1605	+4,3	46	0,0028	197—126

Spannungs- abnahme pro 15 Minuten	Vor- zeichen	E	a ‰	q	a' ‰	q'	V
51 Volt	+	13,39	4,01	} 2,18	0,96	} 1,50	4,2
(117) „	—	31,81	9,53		} 1,44		} 7,1
(97) „	—	26,45	7,93	—			

Der Vergleich der im Ballon mit denen am Boden erhaltenen Zahlen (letztere sind schon mit Rücksicht darauf, dass oben mit Käfig beobachtet wurde, reducirt) lässt erkennen, dass die Leitfähigkeit schon in diesen Höhen ausserordentlich gesteigert war.

Noch mehr trat dies in der dritten, bei dieser Fahrt erreichten höchsten Schicht (über 2000 m) hervor; die zwischen den beiden horizontalen Strichen stehenden mittleren Zahlen beziehen sich auf Messungen mit dem Käfig, die andern auf solche ohne diesen.

Zeit	Höhe	Temperatur	Relative Feuchtig-keit	Mischungs-verhältnis	Span-nungen
10 ^h 52 ^m bis 11 ^h 12 ^m	1930 m	+ 3,3° C.	42 %	0,0027	189—170
11 17 „ 11 32	2285	+ 2,1	42	0,0025	198—168
11 42 „ 11 47	2375	+ 1,7	43	0,0024	174—122
11 49 „ 11 59	2560	+ 1,7	42	0,0024	183—104
12 4 „ 12 9	2880	+ 0,3	42	0,0023	142—104
12 11 „ 12 17	2930	- 1,0	42	0,0023	178—104
12 19 „ 12 24	3005	- 1,9	46	0,0023	179—125
12 32 „ 12 47	3105	- 2,2	47	0,0023	198—189
12 51 „ 1 6	3060	- 2,1	46	0,0024	188—126

Spannungs- abnahme pro 15 Minuten	Vor- zeichen	E	α ‰	q	α' ‰	q'	V	
(14) Volt	+	3,44	1,03	} 2,07	0,36	} 1,11	2,9	
30 „	—	7,12	2,13		0,40		5,2	
(156) „	+	46,21	13,86	} 1,17	} 0,60	} 2,03	} 20,8	
(119) „	+	36,80	11,04					
(114) „	—	40,57	12,16					
(185) „	—	58,33	17,48		} 1,22		} 11,9	
(162) „	—	46,78	14,03					
15 „	+	3,40	1,02	} 5,10	0,31	} 1,71	3,8	
62 „	—	17,36	5,20		0,54		9,6	

In dieser Luftschicht wurden bei Anwendung des Käfigs die grössten Entladungsgeschwindigkeiten erhalten, die ich je beobachtet habe. Während bei den Messungen am Boden

für jede Beobachtung gewöhnlich ein Zeitraum von 20 bis 30 Minuten gewählt wird, um einen deutlichen Rückgang der Blättchen zu erhalten, fielen dieselben hier oben bei beiden Vorzeichen (also *kein* Hallwachseffect) so rasch zusammen, dass die Messung bereits nach 5 Minuten abgebrochen werden musste, da ein weiteres Warten zu zu kleinen Divergenzen geführt hätte, bei denen die Potentialmessungen ungenau werden. Dieses rasche Verschwinden der Ladungen hat den grossen Vorteil, dass viel mehr Einzelmessungen ausgeführt werden können, sodass man für einzelne Luftschichten geltende Werte erhalten kann, auch wenn man bei rascher Verticalbewegung die Schichten schnell wechseln muss.

Die zwischen 11^h 42^m und 11^h 47^m in 2375 m Höhe erhaltene Zerstreuungsgeschwindigkeit von 13,86 Proc. für +Ladung übertrifft diejenige, welche man gleichzeitig unten (nach den Angaben des Vergleichsinstrumentes und der oben angegebenen Reduction) bei demselben Instrumente mit dem Käfig erhalten haben würde, um das 23 fache. Noch grösser war die Entladungsgeschwindigkeit der -Ladung zwischen 12^h 11^m bis 12^h 17^m in 2930 m mit $\alpha_- = 17,48$ Proc. Die Fahrt stand unter der Wirkung einer schon seit vielen Tagen andauernden grossen Luftklarheit und absteigender Luftströme, welche wahrscheinlich sehr ionenreiche Höhenluft dem Instrumente zuführten.

Durch diese Ergebnisse dürfte gezeigt sein, dass die Entladungsgeschwindigkeit elektrisirter Körper in der That mit der Erhebung in der freien Atmosphäre erheblich zunimmt und zwar für beide Vorzeichen. Die am Boden meist beobachtete Unipolarität der Leitung kann indessen bis auf 2000—3000 m hinaufreichen und besonders ein Ueberwiegen freier +Elektricität in diesen Schichten war bei den angestellten Fahrten durch die grösseren Entladungsgeschwindigkeiten angezeigt, die der negativ geladene Zerstreuungskörper daselbst erfährt. Ausserdem ist die Zerstreuung in sehr beachtenswerter Weise von meteorologischen Factoren abhängig.

München, April 1901.

(Eingegangen 14. Mai 1901.)

14. *Beiträge zur Kenntnis der Linienspectra;*
von C. Runge und F. Paschen.

In einem Aufsatz, den J. R. Rydberg¹⁾ im Jahre 1893 veröffentlicht hat, bespricht er die zusammengesetzten Triplets der ersten Nebenserie in den Spectren von Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Quecksilber. In den zusammengesetzten Triplets hat man es nicht mit drei einzelnen Linien zu thun, sondern jede dieser Linien ist von schwächeren begleitet, deren Abstände gewisse Gesetze befolgen, die von Rydberg aufgefunden worden sind. Er findet nun, dass die Quecksilberlinien nach den Beobachtungen von Kayser und Runge sich nicht in derselben Weise anordnen lassen, wie die entsprechenden Linien der anderen Elemente, und kommt zu dem Schluss, dass die Beobachtungen von Kayser und Runge wahrscheinlich unvollständig sind, und dass neue Beobachtungen nötig sind, um über die zusammengesetzten Triplets des Quecksilberspectrums Aufschluss zu gewinnen.

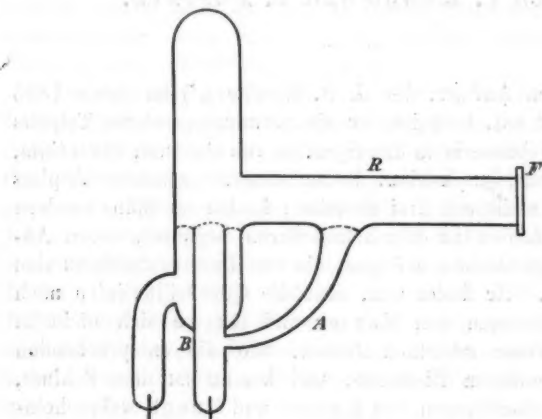
Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Schwingungen des Quecksilberlichtes im magnetischen Felde, die noch nicht zum Abschluss gebracht ist, haben wir das Licht von Geissler'schen Röhren mit Quecksilberelektroden²⁾ sowie das Licht einer Arons'schen Quecksilberlampe in einer Form ähnlich der von Perot und Fabry angegebenen mit einem grossen Rowland-

1) J. R. Rydberg, Wied. Ann. 50. p. 625. 1893 und Öfersigt af konigl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar Nr. 8. Stockholm 1893.

2) Die Form ist von F. Paschen angegeben und beschrieben. Vgl. Physik. Zeitschr. 1. p. 478. 1900.

schen Gitter untersucht. Die Arons'sche Röhre hatte nachstehende Form (vgl. Figur).

Sie unterscheidet sich von Perot und Fabry's Anordnung durch das mit dem Quarzfenster F' verschlossene angesetzte Rohr R , welches mit dem Rohr B durch die Röhre A communicirt. Diese hat den Zweck, das Niveau des Quecksilbers in B einigermaassen an der Mündung zu halten, was bei Perot und Fabry's Lampe nicht erreichbar ist, und das



in R condensirte Quecksilber dem Behälter B zuzuführen. Diese Röhre konnte eine Stunde lang ohne Kühlung betrieben werden.

Dabei haben wir nun in der That gefunden, dass die von Kayser und Runge beobachteten und gemessenen Linien der Triplets der ersten Nebenserie noch durch einige schwächere Linien zu ergänzen sind. Die Wellenlängen wurden an die von Kayser und Runge gemessenen Wellenlängen angeschlossen, theils, indem wir diese ausglich und zwischen ihnen interpolirten, theils, indem wir die Geister einer starken Linie benutzten, um die Wellenlängen der benachbarten Linie an die der starken Linie anzuschliessen. Eine genauere Bestimmung der Wellenlängen würde berücksichtigen müssen, dass die hier

als einzeln aufgeführten Linien wahrscheinlich alle aus mehreren Componenten bestehen. In den höheren Ordnungen des Rowland'schen Gitters sieht man deutliche Anzeichen der Auflösung; aber die Dispersion ist nicht ganz hinreichend, um diese Messungen durchzuführen. Die beiden beobachteten zusammengesetzten Triplets bestehen mit unseren Ergänzungen aus den folgenden Linien.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	λ Kayser u. Runge
3 663,46	27 296,60	} 3 663,25
3 663,05 ¹⁾	27 299,65	
3 655,00	27 359,78	3 654,94
3 650,31	27 394,93	3 650,31
3 131,95	31 928,99	3 131,94
3 131,66	31 931,95	3 131,68
3 125,78	31 992,01	3 125,78
2 967,64	33 696,81	—
2 967,37	33 699,87	2 967,37
3 027,66	33 028,81	3 027,62
3 025,79	33 049,22	—
3 023,64	33 072,72	3 023,71
3 021,68	33 094,17	3 021,64
2 655,29	37 660,67	2 655,29
2 653,86	37 680,96	2 653,89
2 652,22	37 704,27	2 652,20
2 536,12	39 430,31	—
2 534,89	39 449,45	2 534,89

Das von Rydberg aufgestellte Schema der Schwingungszahlen, das die gesetzmässige Bildung zur Anschauung bringt, nimmt nun die folgende Gestalt an.

1) Diese Linie ist auch von W. B. Huff bemerkt, wenn auch nicht gemessen worden. Vgl. *Astrophys. Journ.* 12. p. 108. 1900.

Schwingungs- zahlen	Differenz	Schwingungs- zahlen	Differenz	Schwingungs- zahlen
27 296,60	4 632,39	31 928,99	1 767,82	33 696,81
Diff.: 3,05		Diff.: 2,96		Diff.: 3,06
27 299,65	4 632,80	31 931,95	1 767,92	33 699,87
Diff.: 60,13		Diff.: 60,06		
27 359,78	4 632,23	31 992,01		
Diff.: 35,15				
27 394,93				
33 028,81	4 631,86	37 660,67	1 769,64	39 430,31
Diff.: 20,41		Diff.: 20,29		Diff.: 19,14
33 049,22	4 631,74	37 680,96	1 768,92	39 449,45
Diff.: 23,50		Diff.: 23,31		
33 072,72	4 631,55	37 704,27		
Diff.: 21,45				
33 094,17				

Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Columne der Schwingungszahlen und die zwischen der zweiten und dritten Columne stimmen, soweit die Genauigkeit der Messungen reicht, mit den Differenzen zwischen den entsprechenden Schwingungszahlen in den Triplets der zweiten Nebenserie überein. Das so vervollständigte Schema ist denen der zusammengesetzten Triplets in den Spectren von Calcium, Strontium, Zink, Cadmium ganz analog, nur dass hier in jeder Columne jedes Triplets eine Schwingungszahl mehr steht. Es ist indessen wohl möglich, dass, wie Rydberg meint, jede Columne eines Triplets eigentlich unendlich viele Schwingungszahlen enthält, von denen aber nur eine beschränkte Anzahl intensiv genug sind, um in die Erscheinung zu treten.

Eine auffallende Abweichung zeigen die Quecksilbertriplets von denen der anderen Elemente darin, dass die relativen Intensitäten der Linien, die im Schema in einer Horizontalreihe stehen, von Reihe zu Reihe sich stark verändern. So ist z. B. die der Schwingungszahl 27 299,65 entsprechende Linie sehr viel schwächer relativ zu 31 931,95 als bei den beiden Linien, die den Zahlen derselben Columnen in der ersten oder der dritten Horizontalreihe entsprechen. Dagegen scheinen von Triplet zu Triplet die entsprechenden Linien die gleichen relativen Intensitäten zu haben.

(Eingegangen 2. Mai 1901.)

81
96
97

81
14
45

ne
nd
es-
en-
rie
cu-
m,
er
Es
de
ge-
hl

on
en
on
n-
er
en
he
at-
n.

